

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-313612  
(P2000-313612A)

(43) 公開日 平成12年11月14日 (2000. 11. 14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 1 B 33/12		C 0 1 B 33/12	C 4 G 0 7 2
C 0 8 L 71/00		C 0 8 L 71/00	4 J 0 0 2
	83/04	83/04	5 F 0 3 3
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	G 5 F 0 5 8
21/768		21/90	S
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 13 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-122870

(22) 出願日 平成11年4月28日 (1999. 4. 28)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 花畑 博之

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 黒木 正勝

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 100103436

弁理士 武井 英夫 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絶縁薄膜製造用組成物

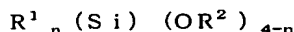
(57) 【要約】

【課題】 誘電率が低く、半導体の多層配線構造体に用いることの可能な絶縁薄膜製造用組成物、およびその用途、並びにそれらの製造方法を提供する。

【解決手段】 アルコキシシラン類を原料とし、アルコキシシラン類の加水分解反応をアルコキシシランと水とのモル比を特定の範囲で行い、引き続き起こる縮合反応で縮合率を特定の範囲に制御して得られたシリカゾルの前駆体を有機ポリマーの存在下でゲル化反応させ、一旦シリカゲル/有機ポリマー複合体 (ハイブリッド体) 薄膜に成形する。その後、このハイブリッド体薄膜から有機ポリマーを、加熱焼成により除去して得られる多孔性シリカ薄膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式、



(式中、 $R^1$  はHまたは炭素数1～8の直鎖状、分岐状および環状アルキル基または芳香族基を表し、 $R^2$  は炭素数1～6の直鎖状または分岐状アルキル基を表す。また、 $n$ は0～3の整数である。)で表されるアルコキシシラン類の加水分解反応において、アルコキシシランと水とのモル比( $R$ )が $0.5 < R < 10$ であり、引き続いて起こる縮合反応においては、縮合率( $C$ )が $0.20 < C < 0.97$ であるシリカ前駆体と、炭素数が1～12のエーテル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエーテル鎖、炭素数が1～12のエステル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエステル鎖、炭素数が1～12のカーボネート基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリカーボネート鎖および炭素数が1～12のアンハイドライド基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリアンハイドライド鎖よりなる群より選ばれる少なくとも一種の脂肪族ポリマー鎖から主に構成される主鎖を有する少なくとも一種の有機ポリマーとを含有することを特徴とする絶縁薄膜製造用組成物。

【請求項2】 アルコキシシランと水とのモル比が $1 < R < 5$ であるシリカ前駆体を含有することを特徴とする請求項1記載の絶縁薄膜製造用組成物。

【請求項3】 縮合率( $C$ )が $0.40 < C < 0.90$ であるシリカ前駆体を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の絶縁薄膜製造用組成物。

【請求項4】 該アルコキシシランの加水分解・縮合反応を促進するための触媒として機能することのできる少なくとも一種の酸をさらに含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の絶縁薄膜製造用組成物。

【請求項5】 該有機ポリマーが、数平均分子量が200～100万であり、炭素数が2～12のエーテル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエーテルであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の絶縁薄膜製造用組成物。

【請求項6】 該組成物における有機ポリマーの含有量が、該アルコキシシランの全量が加水分解・縮合されて得られる生成物1重量部に対して、0.1～10重量部であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の絶縁薄膜製造用組成物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の組成中のシリカ前駆体を、50～250℃の温度でゲル化反応処理して得られる、波長0.4～0.7μmの可視光に対し透明であることを特徴とするシリカゲル/有機ポリマー複合体(ハイブリッド)薄膜。

【請求項8】 複数の絶縁層およびその上に形成された配線を包含し、該絶縁層の少なくとも1層が請求項7記載のシリカゲル/有機ポリマー複合体(ハイブリッド)

薄膜より構成されてなることを特徴とする多層配線構造体。

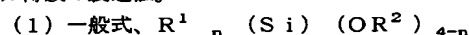
【請求項9】 請求項7記載のシリカゲル/有機ポリマー複合体(ハイブリッド)薄膜から、250～500℃の温度下で有機ポリマーを除去して得られる多孔性シリカ薄膜。

【請求項10】 平均孔径が1～500nmであることを特徴とする請求項9記載の多孔性シリカ薄膜。

【請求項11】 複数の絶縁層およびその上に形成された配線を包含し、該絶縁層の少なくとも1層が請求項9または10に記載の多孔性シリカ薄膜より構成されてなることを特徴とする多層配線構造体。

【請求項12】 請求項11に記載の多層配線構造体を包含してなる半導体素子。

【請求項13】 アルコキシシラン類をゾルーゲル反応させて得られるシリカゲルの固体構造中に空孔を有する多孔性シリカを製造するに際して、以下の各工程を経由して製造することを特徴とする絶縁薄膜用の多孔性シリカ薄膜の製造法。



(式中、 $R^1$  はHまたは炭素数1～8の直鎖状、分岐状および環状アルキル基または芳香族基を表し、 $R^2$  は炭素数1～6の直鎖状または分岐状アルキル基を表す。また、 $n$ は0～3の整数である。)で表されるアルコキシシラン類の加水分解反応をアルコキシシランと水とのモル比( $R$ )が $0.5 < R < 10$ に制御して行い、引き続いて起こる縮合反応においては、縮合率( $C$ )が $0.20 < C < 0.97$ に制御して行い、シリカ前駆体を製造する工程。

(2) 該シリカ前駆体を有機ポリマーの存在下、50～250℃の温度でゲル化反応を行い、透明なシリカゲル/有機ポリマー複合体(ハイブリッド)薄膜を製造する工程。

(3) ハイブリッド体薄膜から、250～500℃の温度下で有機ポリマーを除去することによって多孔性シリカ薄膜を製造する工程。

【請求項14】 アルコキシシラン類の加水分解反応をアルコキシシランと水とのモル比が $1 < R < 5$ に制御して行うことを特徴とする請求項13記載の多孔性シリカ薄膜の製造法。

【請求項15】 有機ポリマーが、炭素数が1～12のエーテル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエーテル鎖、炭素数が1～12のエステル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエステル鎖、炭素数が1～12のカーボネート基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリカーボネート鎖および炭素数が1～12のアンハイドライド基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリアンハイドライド鎖よりなる群より選ばれる少なくとも一種の脂肪族ポリマー鎖から主に構成される主鎖を有する少なくとも一種の有機ポリマーであることを特徴とする請求項1

3又は14に記載の多孔性シリカ薄膜の製造法。

【請求項16】 有機ポリマーが、数平均分子量200～100万の炭素数が2～12のエーテル基含有繰返し単位を有する脂肪族ポリエーテルであることを特徴とする請求項13～15のいずれかに記載の多孔性シリカ薄膜の製造法。

【請求項17】 平均孔径が1～500nmであることを特徴とする請求項13～16のいずれかに記載の多孔性シリカ薄膜の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、誘電率が低く、ナノメートルの大きさで均一な孔径を有する、密着性および機械的強度に著しく優れた、絶縁薄膜製造用のシリカ前駆体／有機ポリマー組成物、その用途およびそれらの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】LSIをはじめとする半導体素子の多層配線構造体用の絶縁薄膜素材としては、従来、誘電率が4.0～4.5であるシリカなどが一般的に用いられてきた。しかし近年、LSIの配線密度は微細化の一途をたどっており、これに伴って基板上の隣接する配線間の距離が狭まっている。その結果、絶縁体を挟んで隣接する配線がコンデンサーとして機能しうようになる。このとき、絶縁体の誘電率が高いとコンデンサーの静電容量が増大し、その結果配線を通じて伝達される電気信号の遅延が顕著となるため、問題となっている。このような問題を解決するため、多層配線構造体用の絶縁膜の素材として誘電率のより低い物質を用いることが検討されている。

【0003】現在知られている最も誘電率が低い物質はポリテトラフルオロエチレンであり、その誘電率の値は1.9程度であるが、一般にフッ素系高分子は、密着性や耐熱性の問題からLSI多層配線用の材料としては問題があり、その上近年、絶縁層の誘電率を1.9未満とすることが要求されている。そこで、たとえば既存の素材を多孔質にして、誘電率が1である空気との複合体としたものから構成された、誘電率がより低い絶縁膜を得ようとする試みがなされている。

【0004】多孔質として代表的なものにシリカキセロゲルやシリカエアロゲルなどが挙げられる。これらの材料は、「ゾルーゲル技術」により製造される。ここで、「ゾルーゲル技術」とは、ゾルと呼ばれる架橋構造体（例えば、アルコキシシラン化合物の加水分解・縮合反応により得られる構造体で、通常コロイド状の固体粒子にまで成長する）を、さらに反応を継続させてゲルに変化させる技術のことであり、ここでいうゲルとは、ゾル内の1つ以上の分子が最終的に巨視的な大きさに達し、ほぼゾル内全体に渡って伸びた固体ネットワークを形成した状態の物質のことをいう。本発明で対象となるシリ

カゲル／有機ポリマー複合体（ハイブリッド体）薄膜の場合には、連続的な有機ポリマーを囲む連続的なシリカ固体骨格を含む薄膜のことであり、多孔性シリカ薄膜の場合には、孔内の流体を囲む連続多孔固体構造からなる薄膜を意味する。

【0005】キセロゲルの薄膜形成の例としては、特開平7-257918号公報に開示されているように、ゲル化していない前駆物質のゾルからなる塗布液を一旦調整し、次にたとえばスプレーコーティング、浸漬コーティングまたはスピニングにより基盤に塗布し、厚さが数ミクロン以下の薄膜を形成し、これをゲル化し、乾燥すると緻密な膜のキセロゲルが得られる。シリカエアロゲルの場合には、シリカゲル中の溶媒を超臨界状態にしてゲル外部に抜き去る点がキセロゲルと異なるが、シリカゾルの塗布液を調整するところはキセロゲルと同じである。

【0006】誘電率が1.9未満のシリカキセロゲルやシリカエアロゲルの空孔率は、原料組成によっても異なるが、約50%以上に達し、その空孔率の高さゆえに、機械的強度が著しく低下し、脆くなり、さらに吸湿が原因で誘電率が上昇するために、絶縁薄膜用材料として用いるのが極めて困難であった。多孔性シリカの機械強度を上げるためには、まず多孔体に特有の孔の大きさおよび孔径分布を制御しなくてはならない。孔径が小さく、かつ均一である方が外力に対して応力が集中するような欠損部分が少なくなるために、その多孔体の機械的強度は高い。さらに多孔体中のシリカゲル骨格構造も十分に強いものでなければならない。これらの構造上の制御条件が同時に満たされてはじめて、十分満足できる機械的強度の発現が可能になる。

【0007】米国特許第5807607号明細書および米国特許第5900879号明細書には、ゾルーゲル反応によってシリカゾルからなる塗布液を調整する場合に、その溶液中にグリセロールなどの特定の溶媒を含有させることによって、その後のゲル化や溶媒除去を経て得られる多孔体の孔径および孔径分布を制御して多孔体の機械的強度を向上させようとする方法が開示されている。しかし、この方法では、溶媒として比較的低沸点溶媒を用いているために、孔が形成される時の溶媒の除去が急激に起こり、そこに発生した毛細管力に対して孔を取り巻く壁部分が追従できず、その結果孔の収縮が起こってしまう。そのため、孔がつぶれたり、孔のまわりにマイクロクラックが発生し、ここに外的応力がかかると、その部分が応力の集中点として働くため、結局、その多孔体では十分な機械的強度が発現されない。

【0008】また、ゾルからゲルへ移行する工程における合成雰囲気十分に制御されていないために、ゲル化反応が十分でなくシリカゲル骨格強度が十分でなかったり、逆にゲル化反応が急激に起こったりして、ゲル構造中に多くの歪み構造が形成されてしまうために、いずれ

も十分満足できるような機械的強度が発現されない。溶媒の除去速度を極端に遅くすることは可能であるが、その場合には多孔体を得るのに多大の時間を要し、現実的でない。エージング処理によりシリカ骨格を強化する試みもなされているが、ゾル・ゲル段階での構造上の必要条件が満たされていないために、もはやエージングの効果は不充分である。

【0009】また、特開平9-315812号公報には、シリカ微粒子と特定のアルコキシシランおよびその加水分解物からなる塗布液を用いて、絶縁薄膜の密着性や機械的強度等の特性の改善を試みた例が開示されている。この場合にも、溶媒に低沸点溶媒が使用されているために、乾燥時に孔の収縮が起こりやすく、高強度を発現する多孔体を得られ難い。特開平9-169845号公報には、有機トリアルコキシシランを原料とし、ゾル化反応における水分量と反応温度とを制御することにより、シリカ膜の硬度、密着性を改善しようとする試みがある。しかし、この製造法によって得られるシリカ膜は多孔質ではなく、前述したように多孔性シリカの機械的強度を向上させるためには、多孔質材料に特有の構造的因子である孔径や孔径分布だけでなく、シリカの骨格強度といった因子を同時に満たす必要があり、この点からは目的達成は困難である。

【0010】特開平04-285081号公報には、アルコキシシランのゾル・ゲル反応を特定の有機ポリマーを用いて一旦シリカゲル／有機ポリマー複合体を製造し、その後で有機ポリマーを除去して、均一な孔径を有する多孔性シリカを得る方法が開示されている。特開平5-85762号公報やWO99/03926（国際公開パンフレット）にも、アルコキシシラン／有機ポリマー混合系から、均一細孔および良好な孔径分布を持った多孔体を得ようとする方法が開示されている。しかし、これらの技術では、前述したようなシリカ骨格の強化という概念がないために、やはり満足できるレベルの機械的強度は得られていない状況にある。

【0011】さらに、特開平10-25359号公報、および特公平7-88239号公報には、アルコキシシランを含む金属アルコキシンドのオリゴマー中に有機高分子微粒子を分散させて、ゲルを生成後、有機高分子微粒子を焼成除去して、細孔系を制御した多孔体を得る方法が開示されている。しかしながら、高分子鎖自身の分子量が分布を有することに由来して、得られる有機微粒子も不可避免的にそのサイズに分布が生じるために、原理的に制御された細孔径を有する多孔体を得ることは困難である。また微粒子の中には、先述したような配線間隔を超える大きさのものもあり、その部分における誘電率が他の部分に比べ著しく大きくなってしまい、所望するような絶縁特性が得られない。特公平8-29952号公報には、均一系で有機高分子を添加する方法が開示されているが、ゲル化の時点で系内が相分離するので、この

場合にはサブミクロンオーダーの孔しか得られず、やはりこの場合にも十分な機械的強度の発現は困難である。

【0012】また、シリカ以外の金属酸化物を添加して、多孔体の機械的強度などを改善しようとする試みがある。特開平7-185306号公報には、アルコキシシランと珪素以外の金属アルコキシンド、ハロゲン化物の加水分解によりアルコゲルを得、ついで生成アルコゲルを超臨界乾燥してエアロゲルを得る製法によって、その耐湿性や機械的強度を改善する方法が開示されている。しかし、このようなシリカ以外の金属アルコキシンド、ハロゲン化物を用いた場合、これらの原料及び／又は加水分解・縮合物がゾル・ゲル反応中における溶解性に乏しいために、系内がスラリー状になったり、沈殿物が生成したりする場合もあり、いずれにしても不均質ゲルしか得られない。その結果、前述の有機ポリマー微粒子を添加した場合と同じような理由で、絶縁膜用として適さない。すなわち、以上述べたこれらすべての方法でも、上記のような構造上の規定因子の最適化が達成されておらず、実用上十分満足できる機械的強度を発現するには至っていない状況である。

#### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題を解決するものであって、誘電率が低く、ナノメートルサイズで均一な細孔を有し、従来の多孔性シリカに比べ格段に密着性や機械的強度に優れた絶縁膜製造用のシリカ前駆体／有機ポリマー組成物、その用途およびそれらの製造法を提供するものである。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】上記の問題点を解決すべく、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、アルコキシシラン類を原料とし、アルコキシシラン類の加水分解反応をアルコキシシランと水とのモル比を特定の範囲で行い、引き続き起こる縮合反応で縮合率を特定の範囲に制御して得られたシリカゾルの前駆体と有機ポリマーとからなる混合組成物を用いて、一旦有機／無機の複合体（ハイブリッド体）薄膜を成形し、その後でこのハイブリッド体から有機ポリマーを加熱焼成により除去して得られる多孔性シリカ薄膜が誘電率が低く、孔径が小さくかつ均一で、格段に密着性や機械的強度に優れた絶縁膜材料として極めて優れたことを見出し、本発明を完成した。

【0015】したがって、本発明の一つの目的は、誘電率が低く、ナノメートルサイズで均一な細孔を有し、従来の多孔性シリカに比べ格段に密着性や機械的強度に優れた絶縁膜製造用のシリカ前駆体と有機ポリマーとの混合組成物を提供することにある。また本発明の他の一つの目的は、上記の組成物を用いて得られる有機／無機複合体（ハイブリッド体）薄膜、および該ハイブリッド薄膜から得られる多孔性シリカ薄膜、ならびにそれらの用途、さらにはそれらの製造法を提供することにある。本発明の上記およびその他の諸目的、諸特性ならびに諸

利益は、以下に述べる詳細な説明および請求範囲の記載から明らかになる。

【0016】本発明によれば、一般式、 $R^1_n(Si)(OR^2)_{4-n}$  (式中、 $R^1$  はHまたは炭素数1～8の直鎖状、分岐状および環状アルキル基または芳香族基を表し、 $R^2$  は炭素数1～6の直鎖状または分岐状アルキル基を表す。また、 $n$ は0～3の整数である。) で表されるアルコキシシラン類の加水分解反応をアルコキシシランと水とのモル比 ( $R$ ) を0.5 <  $R$  < 10の範囲で行い、引き続いて起こる縮合反応を、縮合率 ( $C$ ) が0.20 <  $C$  < 0.97の範囲にして行うことによって得られるシリカ前駆体と、炭素数が1～12のエーテル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエーテル鎖、炭素数が1～12のエステル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエステル鎖、炭素数が1～12のカーボネート基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリカーボネート鎖および炭素数が1～12のアンハイドライド基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリアンハイドライド鎖よりなる群より選ばれる少なくとも一種類の脂肪族ポリマー鎖から主に構成される主鎖を有する少なくとも一種類の有機ポリマーとを含有することを特徴とする絶縁膜製造用のシリカ前駆体／有機ポリマー組成物が提供される。

【0017】次に本発明の理解を容易にするために、まず本発明の基本的特徴を列挙する。

1. 一般式、 $R^1_n(Si)(OR^2)_{4-n}$  (式中、 $R^1$  はHまたは炭素数1～8の直鎖状、分岐状および環状アルキル基または芳香族基を表し、 $R^2$  は炭素数1～6の直鎖状または分岐状アルキル基を表す。また、 $n$ は0～3の整数である。) で表されるアルコキシシラン類の加水分解反応において、アルコキシシランと水とのモル比 ( $R$ ) が0.5 <  $R$  < 10の範囲であり、引き続いて縮合反応においては、縮合率 ( $C$ ) が0.20 <  $C$  < 0.97の範囲であるシリカ前駆体と、炭素数が1～12のエーテル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエーテル鎖、炭素数が1～12のエステル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエステル鎖、炭素数が1～12のカーボネート基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリカーボネート鎖および炭素数が1～12のアンハイドライド基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリアンハイドライド鎖よりなる群より選ばれる少なくとも一種類の脂肪族ポリマー鎖から主に構成される主鎖を有する少なくとも一種類の有機ポリマーとを含有することを特徴とする多孔性シリカ製造用のシリカ前駆体／有機ポリマー混合組成物。

【0018】2. アルコキシシランと水とのモル比が1 <  $R$  < 5で得られるシリカ前駆体を含有することを特徴とする前記1. 記載の組成物。

3. 縮合率 ( $C$ ) が0.40 <  $C$  < 0.90であるシリカ前駆体を含有することを特徴とする前記1. または2. 記載の組成物。

4. 該アルコキシシランの加水分解・縮合反応を促進するための触媒として機能する少なくとも一種類の酸をさらに含有することを特徴とする前記1. ～3. いずれかに記載の組成物。

5. 該有機ポリマーが、の数平均分子量200～100万で、炭素数が2～12のエーテル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエーテルであることを特徴とする前記1. ～4. のいずれかに記載の組成物。

【0019】6. 該組成物における有機ポリマーの含有量が、該アルコキシシランの全量が加水分解・縮合されて得られる生成物1重量部に対して、0.1～10重量部であることを特徴とする前記1. ～5. のいずれかに記載の組成物。

7. 前記1. ～6. のいずれかに記載の組成中のシリカ前駆体を、50～250℃の温度でゲル化反応を行い、その場合に溶媒除去することを含むことによって得られる、波長0.4～0.7μmの可視光に対し透明であることを特徴とするシリカゲル／有機ポリマー複合体 (ハイブリッド体) 薄膜。

【0020】8. 複数の絶縁層およびその上に形成された配線を包含し、該絶縁層の少なくとも1層が前記7. 記載のハイブリッド薄膜より構成されてなることを特徴とする多層配線構造体。

9. 前記7. 記載のハイブリッド体から、250～500℃の温度下で有機ポリマーを除去することによって得られる多孔性シリカ薄膜。

10. 平均孔径が1～500nmであることを特徴とする前記9. 記載の多孔性シリカ薄膜。

11. 複数の絶縁層およびその上に形成された配線を包含し、該絶縁層の少なくとも1層が前記9. または10. 記載の多孔性シリカ薄膜より構成されてなることを特徴とする多層配線構造体。

12. 前記11. の多層配線構造体を包含してなる半導体素子。

【0021】13. アルコキシシラン類をゾルゲル反応させて得られるシリカゲルの固体構造中に空孔を有する多孔性シリカを製造するに際して、以下の各工程を経由して製造する絶縁薄膜用の多孔性シリカ薄膜の製造法。

(1) 一般式、 $R^1_n(Si)(OR^2)_{4-n}$

(式中、 $R^1$  はHまたは炭素数1～8の直鎖状、分岐状および環状アルキル基または芳香族基を表し、 $R^2$  は炭素数1～6の直鎖状または分岐状アルキル基を表す。また、 $n$ は0～3の整数である。) で表されるアルコキシシラン類の加水分解反応をアルコキシシランと水とのモル比 ( $R$ ) が0.5 <  $R$  < 10に制御して行い、引き続いて起こる縮合反応においては、縮合率 ( $C$ ) が0.20 <  $C$  < 0.97に制御して行い、シリカ前駆体を製造する工程。

(2) 該シリカ前駆体を有機ポリマーの存在下、50～

250℃の温度でゲル化反応を行い、透明なシリカゲル／有機ポリマー複合体（ハイブリッド体）薄膜を製造する工程。

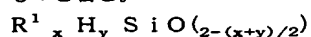
（3）ハイブリッド体薄膜から、250～500℃の温度下で有機ポリマーを除去することによって多孔性シリカ薄膜を製造する工程。

【0022】14. アルコキシシラン類の加水分解反応をアルコキシシランと水とのモル比が $1 < R < 5$ に制御して行う前記13. 記載の多孔性シリカ薄膜の製造法。

15. 有機ポリマーが、炭素数が1～12のエーテル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエーテル鎖、炭素数が1～12のエステル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエステル鎖、炭素数が1～12のカーボネート基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリカーボネート鎖および炭素数が1～12のアンハイドライド基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリアンハイドライド鎖よりなる群より選ばれる少なくとも一種の脂肪族ポリマー鎖から主に構成される主鎖を有する少なくとも一種の有機ポリマーである前記13. 又は14. に記載の多孔性シリカ薄膜の製造法。

【0023】16. 有機ポリマーが、数平均分子量200～100万の炭素数が2～12のエーテル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエーテルである前記13. ～15. のいずれかに記載の多孔性シリカ薄膜の製造法。

17. 平均孔径が1～500nmである前記13. ～16. のいずれかに記載の多孔性シリカ薄膜の製造法。尚、シリカとは、珪酸化合物（ $\text{SiO}_2$ ）のほか珪素上に炭化水素や水素原子を有する下記一般式で表されるものを含む。



（式中、 $\text{R}^1$  は炭素数1～8の直鎖状、分岐状および環状アルキル基または芳香族基を表し、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $y$  は0または1、である。）

【0024】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明において用いることができるアルコキシシランの具体的な例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ（ $n$ -プロポキシ）シラン、テトラ（ $i$ -プロポキシ）シラン、テトラ（ $n$ -ブトキシ）シラン、テトラ（ $t$ -ブトキシ）シラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、ジフェニルメチルメトキシシラン、ジフェニルメチルエトキシシラン、ビス（トリメトキシ

シリル）メタン、ビス（トリエトキシシリル）メタン、1, 2-ビス（トリメトキシシリル）エタン、1, 2-ビス（トリエトキシシリル）エタン、1, 4-ビス（トリメトキシシリル）ベンゼン、1, 4-ビス（トリエトキシシリル）ベンゼンなどが挙げられる。

【0025】これらの中でも特に好ましいのが、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシランである。これらのアルコキシシラン類の部分加水分解物を原料としてもよい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合しても差し支えない。さらに、得られるハイブリッド体薄膜や多孔性シリカ薄膜を改質するために、ケイ素原子上に2～3個の水素、アルキル基又はアリール基をもつアルコキシシランを上記のアルコキシシラン類に混合することも可能である。混合する量は、原料のアルコキシシラン類の全モル数のうち80モル%以下となるようにする。混合する量は80モル%を超えるとゲル化しない場合がある。

【0026】本発明の組成物を得る最初の工程である、アルコキシシランの加水分解反応では、アルコキシシランとこれを加水分解する水とのモル比（ $R$ ）は $0.5 < R < 10$ の範囲でなければならない。両者のモル比をこの範囲にしてアルコキシシランを加水分解することによって、アルコキシシラン中のすべてのアルコキシド基が加水分解される確率が減り、引き続いて起こる縮合反応により、高密度の架橋構造の少ない、線状構造が多く含まれるシリカゾルが得られる。驚くべきことに、このような構造を持ったゾルを調整することによって、最終の多孔性シリカゲルの機械的強度は著しく向上する。強度発現上、さらに好ましい $R$ の範囲は $1 < R < 5$ の範囲である。この理由については完全に解明されたわけではないが、シリカゾル中に適度なリニヤー構造を導入することによってこの構造が弾性成分として機能し、それにより靱性が向上することによって、結果的に多孔性シリカの機械的強度が向上したと推定される。

【0027】アルコキシシランと水とのモル比が0.5以下であると、加水分解率が低すぎて上記のような構造を持ったシリカゾルを得ることが困難になるし、また逆に10よりも大きいと、架橋構造が多くなりすぎて、上述の理由により、最終製品の機械的強度が発現されないし、さらに沈殿物が生成し好ましくない。水の添加は加水分解反応時に所定量を添加しても、加水分解および次の反応であるアルコキシシランの縮合反応の進行中に上述の $R$ の範囲で、徐々に添加しても構わない。アルコキシシランに対する水の添加は液体のまま、あるいはアルコールや水溶液として加えるのが一般的であるが、水蒸気の形で加えてもかまわない。水の添加を急激におこな

うとアルコキシシランの種類によっては加水分解と縮合が速すぎて沈殿を生じる場合があるため、水の添加に十分な時間をかける、均一化させるためにアルコールなどの溶媒を共存させる、低温で添加する、などの手法が単独または組み合わせて用いる。

【0028】アルコキシシランの縮合反応によりシリカ前駆体（ゾル）を得る工程においては、縮合率（C）を  $0.20 < C < 0.97$  に制御して反応を行う。縮合率（C）が大きくなることはシリカ分子鎖の分子量が大きくなり、シリカゾルの反応系内での占有体積、たとえば球形のシリカゾルを仮定すると、そのサイズが大きくなることを意味する。この工程では、シリカゾルの大きさを制御することが必須である。

【0029】ただし、Cの値は、たとえばシリカゾル溶液の Si-NMR 測定結果をもとに、以下の式から算出できる。

$C = (\text{Si 原子一個あたりの Si-O-Si 結合手の数}) / 4$ （= Si の原子価）

たとえば、テトラエトキシシランの加水分解・縮合反応の場合に、一個のテトラエトキシシランの4本の結合可能基のうち1本が縮合反応により、Si-O-Si 結合に転化したとすると、 $C = 1/4 = 0.25$  となる。また、テトラエトキシシランの縮合反応が進行して、1本縮合したものがa個、2本縮合したものがb個、3本縮合したものがc個、さらに4本縮合したものがd個のような多成分の縮合体が混在した場合の縮合率は

$C = (1 \times a + 2 \times b + 3 \times c + 4 \times d) / 4 \times (a + b + c + d)$

となる。また、この式の定義からはメチルトリメトキシシランのような3官能性のアルコキシシランを用いた場合の縮合率の上限は  $3/4 = 0.75$  である。多孔体の機械的強度を向上させるためには、先述したように、シリカゲルの骨格強度も十分に強化されている必要がある。

【0030】文献、Sol-Gel Science (C. J. Brinker & G. W. Scherer 著、Academic Press、1990年発行)によれば、シリカゲルの骨格強度は、ゲルの構成単位であるゾル同士を結合している、いわゆるネック部の面積やネック部の濃度に大きく左右されると教示している。ネック部はシリカゾルの内部構造部分に比べるとその構造は不完全であり、外的な応力に対する抵抗力が低く、たとえば同一サイズの2つの球状ゾルの結合を考えた場合、各ゾルの表面積に対する結合ネック部の面積

（ネック部の相対面積）が小さいほど、これらのゾルに外的な力がかかった場合、容易に破壊されやすくなる。逆に小さなゾルの場合にはネック部の相対面積は大きくなり、破壊され難くなる。しかし、一方で、ネック部の個数が多くなるにつれて、外部応力が集中する箇所が増えるわけであるから、機械的強度は下がる傾向を示す。

したがって、機械的強度を上げるためには、これらの2つの相反する因子、すなわちネック部の相対面積と濃度との適度なバランスが重要となってくる。

【0031】この反応工程ではCの値を  $0.20 < C < 0.97$  の範囲に制御することによって、上記のバランスが達成できる。より好ましくは  $0.40 < C < 0.90$  の範囲である。C > 0.97であるとシリカゾルが急激に巨大になりすぎて、ゾル間のネック部の相対面積が小さくなり、多孔体の機械的強度が著しく低下し、また沈殿物が生成して好ましくない。逆にC < 0.2であるときシリカ分子鎖が十分に成長したゾルが形成されないで、今度はネック点濃度が大きすぎて、この場合にも多孔体薄膜の機械的強度は低くなる。この反応工程でもう一つ重要なことは、縮合率（C）を上記の範囲に制御することでシリカゾルの大きさを均一に制御できるという点である。均一なサイズのゾル同士が順次つながってゲル化すると、ゾル間の隙間も均一になり、最終製品である多孔性シリカ薄膜になった場合にも大きな孔が存在しない。これは構造上、応力が集中する欠陥が存在していないことを意味するものであり、多孔体薄膜の機械的強度は損なわれない。

【0032】以上のアルコキシシランの加水分解・縮合反応における必須条件と機械的強度との関係をまとめると、アルコキシシランと水とのモル比を調整し、加水分解反応・縮合反応を行って、シリカゾル中の弾性発現成分の濃度とゾルの大きさを特定範囲に制御することによって、次の合成工程であるシリカゲル化反応により生成するシリカゲルに弾性発現能が生じ、かつゲルの構成単位であるゾル-ゾル間のネック部の相対面積および濃度がバランスするので、最終製品である多孔体薄膜においてもその密着性および機械的強度を著しく向上させることができる。

【0033】本発明においてはアルコキシシランの加水分解、脱水縮合反応を促進するための触媒として機能する物質を添加してもよい。触媒として機能し得る物質の具体例としては、塩酸、硝酸、硫酸、蟻酸、酢酸、蔞酸、マレイン酸などの酸類が好ましい。これらの触媒の添加量はアルコキシシラン1モルに対し1モル以下、好ましくは  $10^{-1}$ モル以下が適当である。1モルより多いと沈殿物が生成し、均一な多孔質体が得られない場合がある。

【0034】次に本発明における組成物に含まれる有機ポリマーとしては、シリカゲルとの相溶性が良く、かつ後述するような加熱焼成によって除去されやすい脂肪族系ポリマーが好適であり、具体的には、炭素数が2～12のエーテル基含有繰返し単位を有する脂肪族ポリエーテル鎖、炭素数が2～12のエステル基含有繰返し単位を有する脂肪族ポリエステル鎖、炭素数が2～12のポリカーボネート基含有繰返し単位を有する脂肪族ポリカーボネート鎖、および炭素数が2～12のアン

ハイドライド基含有繰返し単位を有する脂肪族ポリアンハイドライド鎖よりなる群から選ばれる主鎖を有する有機ポリマーが用いられる。

【0035】上記有機ポリマーは単独であっても、複数のポリマーの混合であってもよい。また、有機ポリマーの主鎖は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記以外の任意の繰返し単位を有するポリマー鎖を含んでいてもよい。炭素数が2～12のエーテル基含有繰返し単位を有する脂肪族ポリエーテルの例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリペンタメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリジオキソラン、ポリジオキセパンなどのアルキレングリコール類をあげることができる。

【0036】炭素数が2～12のエステル基含有繰返し単位を有する脂肪族ポリエステル等の例としては、ポリグリコリド、ポリカプロラクトン、ポリピロラクトン等の、ヒドロキシカルボン酸の重縮合物やラクトンの開環重合物およびポリエチレンオキサレート、ポリエチレンスクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンセバケート、ポリプロピレンアジペート、ポリオキシジエチレンアジペート等の、ジカルボン酸とアルキレングリコールとの重縮合物ならびにエポキシドと酸無水物との開環共重合物をあげることができる。

【0037】炭素数が2～12のカーボネート基含有繰返し単位を有する脂肪族ポリカーボネートの例としては、ポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリペンタメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート等のポリカーボネートを挙げることができる。炭素数が2～12のアンハイドライド基含有繰返し単位を有する脂肪族ポリアンハイドライドの例としては、ポリマロニルオキシド、ポリアジポイルオキシド、ポリピメロイルオキシド、ポリスベロイルオキシド、ポリアゼラオイルオキシド、ポリセバコイルオキシド等のジカルボン酸の重縮合物をあげることができる。これらのなかでも、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリカプロラクトントリオール、ポリエチレンカーボネート、ポリペンタメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリアジポイルオキシド、ポリアゼラオイルオキシド、ポリセバコイルオキシドを用いるのが好ましい。

【0038】尚、アルキレングリコールとは炭素数2以上のアルカンの同一炭素原子上に結合していない2個の水素原子を、それぞれ水酸基に置換して得られる2価アルコールを指す。また、ジカルボン酸とは蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などのカルボキシル基を2個有する有機酸を指す。有機ポリマーとして上記以外の脂肪族ポリマーや芳香族ポリマーを用いると、生成する有機／無機複合体の均一性が損なわれて、

これが多孔性シリカの構造にも悪影響を与え、強度が低下したり、また複合体から多孔体を得るための焼成温度が高くなるなどの問題が生じて好ましくない。ただし、本発明の効果を損なわない程度の範囲で、たとえば粘度調整や塗布特性改善などの目的で他の任意のポリマーを添加しても差し支えない。

【0039】本発明における有機ポリマーの添加量は、アルコキシシラン類1重量部に対し10～2～100重量部、好ましくは10～1～10重量部、さらに好ましくは10～1～5重量部である。有機ポリマーの添加量が10～2重量部より少ないと多孔体が得られず、また100重量部より多くても、十分な機械強度を有する多孔性シリカが得られず、実用性に乏しい。有機ポリマーの分子量は数平均で100から100万であることが好ましい。ここで注目すべきことは、多孔性シリカの空孔の大きさは、有機ポリマーの分子量にあまり依存せずに、きわめて小さくかつ均一なことである。これは高機械強度を発現するためにきわめて重要である。有機ポリマーは、本発明の効果が損なわれないならば、アルコキシシランの加水分解反応時に所定量添加しても、加水分解および次の縮合反応の進行中に全量または徐々に添加しても差し支えない。

【0040】本発明のような有機／無機複合体を経由した多孔性シリカ薄膜の製造においては、溶媒の存在は必ずしも必須ではないが、一般にアルコキシシラン類と有機ポリマーは相溶しにくいので、その場合にはこの両者を溶解する溶媒を用いることができる。溶媒としてはアルコキシシラン類と有機ポリマーの両方を溶解するものであれば特に限定することなく用いることが可能である。用いられる溶媒の例としては、炭素数1～4の一価アルコール、炭素数1～4の二価アルコール、グリセリンなどおよびそれらのエーテルまたはエステル化合物、例えばジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、2-エトキシエタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートあるいはホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-ホルミルモルホリン、N-アセチルモルホリン、N-ホルミルピペリジン、N-アセチルピペリジン、N-ホルミルピロリジン、N-アセチルピロリジン、N,N'-ジホルミルピペラジン、N,N'-ジアセチルピペラジンなどのアミド類、テトラメチルウレア、N,N'-ジメチルイミダゾリジノンなどのウレア類などが挙げられる。これらの単独、または混合物として用いても良い。その他、所望であれば、例えば感光性付与のための光触媒発生剤、基板との密着性を



高めるための密着性向上剤、長期保存のための安定剤など、任意の添加物を本発明の趣旨を損なわない範囲で本発明の組成物に添加することができる。

【0041】本発明において、薄膜の形成は基板上に本発明の組成物を塗布することによって行う。膜形成方法としては流延、浸漬、スピンコートなどの周知の方法で行うことができるが、半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層の製造に用いるにはスピンコートが好適である。薄膜の厚さは組成物の粘度や回転速度を変えることによって0.1  $\mu\text{m}$ ～100  $\mu\text{m}$ の範囲で制御する。100  $\mu\text{m}$ より厚いとクラックが発生する場合がある。半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層としては、通常0.5  $\mu\text{m}$ ～5  $\mu\text{m}$ の範囲で用いる。

【0042】基板としては、シリコン、ゲルマニウム等の半導体基板、ガリウムヒ素、インジウムアンチモン等の化合物半導体基板等を用いこともできし、これらの表面に他の物質の薄膜を形成したうえで用いることも可能である。この場合の薄膜としては、アルミニウム、チタン、クロム、ニッケル、銅、銀、タンタル、タングステン、オスミウム、白金、金などの金属の他に、二酸化ケイ素、フッ素化ガラス、リンガラス、ホウ素リンガラス、ホウケイ酸ガラス、多結晶シリコン、アルミナ、チタニア、ジルコニア、窒化シリコン、窒化チタン、窒化タンタル、窒化ホウ素、水素化シルセスキオキサン等の無機化合物、メチルシルセスキオキサン、アモルファスカーボン、フッ素化アモルファスカーボン、ポリイミド、その他任意の有機ポリマーからなる薄膜が用いられる。

【0043】薄膜の形成に先立ち、上記基板の表面をあらかじめ密着向上剤で処理してもよい。この場合の密着向上剤としてはいわゆるシランカップリング剤として用いられるものやアルミニウムキレート化合物などが使用できる。特に好適に用いられるものとしては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジクロロシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムビス(エチルアセトアセテート)モノアセチルアセトネート、アルミニウムトリ

ス(アセチルアセトネート)などが挙げられる。これらの密着向上剤を塗布するにあたっては必要に応じて他の添加物を加えたり、溶媒で希釈して用いてもよい。密着向上剤による処理は公知の方法で行う。

【0044】以上のようにして得られる組成物を成形することにより薄膜を形成させ、得られた薄膜中のシリカ前駆体(ゾル)をゲル化させることによって、シリカゲル/有機ポリマー複合体(ハイブリッド体)薄膜を得ることができる。シリカゾルの前駆体のゲル化反は50～250℃で行う必要があり、好ましくは60～200℃である。この温度範囲でゲル化を行うことによって、ゲル化が十分に進行し、ネック部接合強度が高くなる。60℃以下であると、ゲル化が十分に進まないの

で、収縮が起こるし、ネック部強度が不十分で、結果的に多孔体薄膜の機械的強度が発現しない。また、有機ポリマーの沁み出しが起こる場合もある。また250℃以上であると、ハイブリッド体に不都合なポイドが生成する場合があります、好ましくない。

【0045】以上のようにして得られたハイブリッド体薄膜は、波長0.4～0.7  $\mu\text{m}$ の可視光に対して散乱するような大きさの塊状構造が存在せず、均質であるため、ハイブリッド体は透明である。このようにして得られたハイブリッド体薄膜はアルコキシシランだけを用いて得られる酸化ケイ素薄膜に比べて密着性や機械的強度に優れているだけでなく比誘電率が低く、厚膜形成性があり、このままで配線の絶縁部分として用いることもできし、薄膜以外の用途、たとえば光学的膜や構造成材料、フィルム、コーティング材などとして使用することも可能である。しかし、本発明で得られたLSI多層配線の絶縁物としてさらに誘電率の低い材料を得ることを目的として、多孔性シリカ薄膜に変換することが好ましい。

【0046】本発明における多孔性シリカ薄膜は、ハイブリッド体薄膜を250～500℃の熱で処理して、有機スペーサーのみ焼成除去することによって得られる。さらに好適な温度範囲は、有機ポリマーの種類によるが、300～450℃である。250℃よりも低いと有機スペーサーの焼成が不十分で、炭化水素系の不純物が残るため、誘電率の低い多孔性シリカ薄膜が得られない危険がある。逆に500℃よりも高い温度で処理することは強度発現上好ましいが、この温度をLSIの製造工程で用いるのは不可能である。焼成時間は1分～24時間の範囲で行うことが好ましい。1分より少ないとポリマーの分解が十分進行しないので、得られる多孔性シリカ薄膜に不純物として有機物が残存し、特性が悪化する。また、通常熱分解は24時間以内に終了するので、これ以上長時間の焼成はあまり意味をなさない。

【0047】焼成は、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性雰囲気で行ってもよいし、空気中または酸素ガスを混入させたりといった酸化性雰囲気で行うことも

可能である。一般的に、酸化性雰囲気を用いることによって焼成温度や時間が低減する傾向にある。また雰囲気中にアンモニア、水素などが存在していると、同時にシリカ中に残存しているシラノール基が反応して水素化あるいは窒化され、多孔質シリカ薄膜の吸湿性を低減させ、誘電率の上昇を抑制することもできる。

【0048】以上の方法により得られた多孔性シリカ薄膜は、誘電率が極めて低く、孔径は小さく、かつ均一で、しかもシリカゲル骨格構造も十分に強化されているので、シリカ薄膜の密着性および機械的強度は極めて高い。一例として、空孔率が63%で、平均孔径が4nmで10nm以上の孔が存在しない多孔性シリカ薄膜が得られており、この場合の薄膜の比誘電率は2.0、硬度(H)はH=1.0GPa、密着性および引っ張り強度は80MPa以上(測定限界以上)であり、実用上全く問題のないものが得られた。また、本発明の方法によればゲル化反応が十分に行われるので、誘電率を上昇させる原因となるシリカゲル中の未反応のシラノール基(シラノール基中のOH基が吸水基として作用し誘電率を上昇させる)が極端に少なくなるため、従来のゾル・ゲル法で得られた多孔性シリカ薄膜に比べて、誘電率の経時安定に著しく優れている。

【0049】均一な孔径を持った多孔体が得られる理由のひとつに、250~500℃といった温度領域では、有機スぺーサーの焼成分解速度は比較的緩やかであり、分解物のハイブリッド体中の拡散速度も遅く、そのために、低分子溶媒を用いたときのような孔の壁間での急激な毛管力が発生しないので、孔の収縮または破壊が起き難いことが挙げられる。この製造工程でのもう一つの特徴は、加熱により前工程で得られたシリカゲルに一種のエージング効果が付与され、ネック点を含むシリカゲルの骨格構造がさらに強化され(sinteringと呼ばれる)、多孔体薄膜の密着性および機械的強度が上がるという点である。

【0050】得られた多孔性シリカ薄膜をシリル化剤で処理すると、吸水性が抑えられ、さらに誘電率の安定化が可能になるし、また他の物質との接着性を向上させることができる。用いることのできるシリル化剤の例としては、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどのアルコキシシラン類、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、メチルクロロシラン、

トリフェニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、ジフェニルジクロロシランなどのクロロシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N, N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、N-トリメチルシリルアセトアミド、ジメチルトリメチルシリルアミン、ジエチルトリエチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾールなどのシラザン類、などが挙げられる。シリル化の方法は塗布、浸漬、蒸気暴露などの方法で行う。

【0051】以上、本発明の組成物を用いて得られた多孔性シリカ薄膜は、その構造が、まず誘電率が極めて低く、高機械的強度を発現するうえで重要な因子である孔径が小さく、均一であること、またネック部の相対面積および濃度が最適化され、さらにはエージング処理によるシリカ骨格の補強効果により、結果としてシリカ多孔体薄膜の密着性および機械的強度は従来品に比べて格段に向上し、LSI多層配線用基板や半導体素子の絶縁膜用として最適である。本発明により得られる多孔性シリカ薄膜は、薄膜以外のバルク状の多孔性シリカ体、たとえば光学的膜や触媒担体はじめ断熱材、吸収剤、カラム充填材、ケーキング防止剤、増粘剤、顔料、不透明化剤、セラミック、防煙剤、研磨剤、歯磨剤などとして使用することも可能である。

【0052】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例などを用いて更に具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらにより何等限定されるものではない。ハイブリッド体および多孔性シリカの評価は、下記の装置及び/又は方法を用いて行った。

【0053】(1) 縮合率(C):  $^{29}\text{Si}$ -NMRによるシグナルの面積比から前述した計算式を用いて算出した。一例として、アルコキシシランとしてテトラエトキシシランを用いた場合、シリカゾル溶液の $^{29}\text{Si}$ -NMR(nne)によれば、原料のテトラエトキシシランとエトキシ基が加水分解した単量体に相当するQ0、Siの1ヶ所が隣接Si原子と結合したQ1、2ヶ所反応したQ2、3ヶ所反応したQ3、4ヶ所反応したQ4のケミカルシフトが検出でき、これらの積分強度から、以下の式により算出できる。

$$C = (0 \times IQ_0 + 1 \times IQ_1 + 2 \times IQ_2 + 3 \times IQ_3 + 4 \times IQ_4) / \{ (IQ_0 + IQ_1 + IQ_2 + IQ_3 + IQ_4) \times 4 \}$$

ここでIQ0、IQ1、IQ2、IQ3、IQ4は、各々、Q0、Q1、Q2、Q3、Q4の積分強度を表す。ゲル化の判断: 本発明の組成物をシリコンウェハまたはガラス板上に塗布し、厚さ500μmのハイブリッド体薄膜を得た後、基板を傾けても流れ出さなくなった状態をもってゲル化の終了と判断した。

【0054】(2) 透明性: 本発明の組成物をガラス板上に塗布し、厚さ500μmのハイブリッド体薄膜を得た後で、ガラス板の下に置いた2mm角の文字が判読でき

るか否かで判断した。

(3) 比誘電率:  $TiN$  を表面に形成したシリコンウェハ上に多孔質膜を形成後、この薄膜の上部に  $SUS$  製のマスクを通してアルミニウムを蒸着し、直径 1.7 mm の電極を作製し、インピーダンスアナライザを用いて 1 MHz における比誘電率 ( $k$ ) を求めた。

【0055】(4) 機械的強度 (硬度、密着性、引っ張り強度): 硬度は島津製作所製微小硬度試験機 201S を用い、頂角 115 度のダイヤモンドチップで、資料の任意の 5 箇所に 0.05 g 重の荷重を掛けたと時の押し込み深さの平均値から求めた。測定温度は 25℃。膜の密着性および引っ張り強度はシリコンウェハ上の膜に 10 nm の膜厚でチタンをスパッタし、チタン膜の上にエポキシ樹脂で鋳を接着して 5 つの資料を作成して、引っ張り試験機で 5 つの資料の平均値として評価した。測定温度は 25℃である。

(5) 平均孔径、孔径分布 (N2 BET): シリコンウェハ上上の薄膜を削り取って、窒素吸着式表面積測定装置 (クアンタクローム社製オートソープ 1) を用いて測定した。 $V/r$  値で  $10^{-3}$  以下の部分には事実上孔は存在しないとした。

【0056】

【実施例 1】18.2 ml のエタノールで希釈したテトラエトキシシラン 125 g の入ったフラスコに、エタノール 18.2 ml、テトラエトキシシランに対してモル比で 2.0 倍の水、モル比で 0.01 倍の塩酸を室温で 1.5 時間かけて滴下、還流管を取り付けて温度を 80 度まで上げ、3 時間反応させた。 $^{29}Si$ -NMR から求められた縮合率  $C$  は 75% であった。このテトラエトキシシランの架橋物を含む溶液の 1.7 g とポリエチレングリコール (分子量 400) 1.04 g とをメタノール 1.0 g、 $N,N$ -ジメチルアセトアミド 0.3 g に溶解し、本発明の組成物を得た。この組成物溶液をシリコンウェハにスピンコート、またはガラス板上に流延し、120℃ホットプレート上で 60 秒間加熱乾燥してゲル化し、厚さ 2  $\mu m$  のハイブリッド体薄膜を得た。このハイブリッド体は透明であった。その後、この複合体を窒素下、450℃で 1 時間加熱し、透明な多孔性シリカ薄膜を得た。

【0057】また、同様にして  $TiN$  膜上に形成した多孔性薄膜を耐圧容器に入れ真空減圧した後に、室温にてヘキサメチルジシラザンの蒸気を導入する操作を行って、空孔表面をトリメチルシリル基で修飾し疎水化した。この試料を用いて多孔性シリカ薄膜の 1 MHz における比誘電率を測定したところその値は 2.0 であり、 $SiO_2$  の誘電率である 4.5 を大きく下回っていた。窒素吸着によって求められた空孔率は 63% であり、平均孔径は 4.0 nm であり、10 nm 以上の孔は事実上存在しないことがわかった。さらに得られた薄膜の硬さは 1.0 GPa、密着性および引っ張り強度は 80 MP

a 以上であり (破断がエポキシ接合部と鋳との界面で起こった)、半導体層間絶縁膜として、極めて優れた特性を有するものであった。

【0058】

【実施例 2】実施例 1 においてテトラエトキシシランに対する水のモル比を 4.5 倍とした以外は同様の手法でテトラエトキシシランの架橋物溶液 ( $C=80\%$ ) を調整し、これを用いて実施例 1 と同様の操作で透明なハイブリッド体、および透明な多孔性体を得た。 $TiN$  膜上に形成した多孔性膜の比誘電率は 2.1 であり、シリコンウェハ上上に塗布して得られた薄膜の平均孔径は 3.8 nm であり、10 nm 以上の孔は存在しなかった。その硬さは 0.8 GPa、引っ張り強度テストで密着性は 60 MPa 以上、その強度も 60 MPa 以上と判断した。得られた多孔性シリカ薄膜は半導体層間絶縁膜材料として好ましい誘電率、密着性および機械的強度を有するものであった。

【0059】

【比較例 1】実施例 1 においてテトラエトキシシランに対する水のモル比を 0.4 倍とした以外は同様の手法でテトラエトキシシランの架橋物溶液を調整し、実施例 1 と同様の操作でハイブリッド体および多孔性体を得た。膜には直径数 mm の相分離構造が見られ、不透明であり、硬度は 0.5 GPa、引っ張り強度テストでは薄膜の凝集破壊が起こり、その強度は 2 MPa だった。この条件で得られた膜の不均一性および機械的強度の低さは半導体層間絶縁膜材料として不適当である。

【0060】

【比較例 2】実施例 1 においてテトラエトキシシランに対する水のモル比を 1.5 倍とした以外は同様の手法でテトラエトキシシランの架橋物溶液を調整し、実施例 1 と同様の操作で不透明なハイブリッド体を得た。これより得られた多孔質薄膜には白濁が見られ、表面には凸凹が多数見られた。硬度は 0.6 GPa であり、引っ張り強度テストでは薄膜と下地間での剥離が起こり、密着力はゼロであった。この条件で得られた膜の不均一性および機械的強度の低さは半導体層間絶縁膜材料として不適当である。

【0061】

【実施例 3】テトラエトキシシラン 1.2 g、ポリエチレングリコール (分子量 400) 1.04 g をメタノール 1.0 g、 $N,N$ -ジメチルアセトアミド 0.3 g、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート 0.2 g に溶解し、水 0.3 g と 0.1 N 硫酸 0.15 g を添加した。ここでテトラエトキシシランに対する水のモル比は約 4.3 倍に相当する。これに還流管を付けて 60℃に加熱し、 $^{29}Si$ -NMR でもとめられるシリカの縮合率  $C$  が 70% に到達した段階でこの溶液をシリコンウェハにスピンコートし、実施例 1 と同様に透明なハイブリッド体を得た。その後、最終的に多孔質シリカ薄膜を

得た。膜は均一透明であり、比誘電率は2.0、平均孔径は4.2nmで10nm以上の孔は存在しなかった。その硬度は0.8GPa、密着性および引っ張り強度は80MPa以上であった。この膜の誘電率、密着性および機械的強度は半導体層間絶縁膜材料として適当である。

#### 【0062】

【比較例3】実施例3と同じ組成で溶液を調整し、これを室温で攪拌してシリカの縮合率Cが15%に到達した段階でこの溶液をシリコンウェハにスピンコートし、実施例1と同様に多孔質体を得た。ハイブリッド体薄膜および多孔性シリカ薄膜は透明であったが、凝集破壊強度は8MPaだった。この条件で得られた膜の機械的強度の低さは半導体層間絶縁膜材料として不適当である。

#### 【0063】

【実施例4】実施例1においてテトラエトキシシランに対する水のモル比を2倍とし、系中のエタノールを留去して濃縮していくことで縮合率Cを91%にまで高めたテトラエトキシシランの架橋物溶液を用いた以外は実施例2と同様の操作で多孔性体を得た。膜は均一透明で、比誘電率は1.9、平均孔径は3.6nmで10nm以上の孔は存在しなかった。硬度は1.2GPa、密着力は50MPa以上、引っ張り強度は50MPaであだった。この膜の誘電率、密着性および機械的強度は半導体層間絶縁膜材料として適当である。

#### 【0064】

【比較例4】実施例1においてテトラエトキシシランに対する水のモル比を10倍とし、系中のエタノールを留去して濃縮していくことで縮合率Cを98%にまで高めたテトラエトキシシランの架橋物溶液を用いた以外は実施例1と同様の操作で多孔性体を得た。この多孔性膜には一面にひび割れが発生していた。

【実施例5】実施例1においてポリマーをポリエチレングリコール（分子量20000）とした以外は同様の手法で多孔質薄膜を形成した。この薄膜の比誘電率は2.3、平均孔径は4.9nmで10nm以上の孔は存在しなかった。その膜の硬さは0.8GPa、密着性は60MPa以上、引っ張り強度は60MPaであり、半導体層間絶縁膜材料として好ましい機械的強度を有するものである。

#### 【0065】

【実施例6】実施例1においてポリマーをポリプロピレングリコール（分子量400）とした以外は同様の手法で多孔質膜を形成した。薄膜の比誘電率は2.2、平均孔径は3.7nmで10nm以上の孔は存在しなかった。その膜の硬さは0.7GPa、密着性は50MPa以上、凝集破壊強度は50MPaであり、半導体層間絶縁膜材料として好ましい誘電率、密着性および機械的強度を有するものである。

#### 【0066】

【比較例5、6】ポリマーとしてポリビニルエチルエーテル（PVEE）およびポリフッ化ビニリデン（PVdF）を用いて実施例1と同じ操作を行ったところ、これらを焼成しても均質透明な膜を得ることができなかった。その結果、誘電率や機械的強度の測定ができなかった。

#### 【0067】

【実施例7】テトラエトキシシラン1.2g、ポリプロピレングリコール（分子量400）1.04gをメタノール1.0g、N、N-ジメチルアセトアミド0.3g、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート0.2gに溶解し、水0.3gと1N硫酸0.15gを添加した。ここでテトラエトキシシランに対する水のモル比は約4.3倍に相当する。室温下で反応を進行させ、 $^{29}\text{Si}$ -NMRでもとめられるシリカの縮合率Cが80%に到達したシリカゾルを含む本発明の組成物を得た。次にこの組成物溶液をシリコンウェハ上にスピンコートし、またはガラス板上に流延し、200℃ホットプレート上で60秒間加熱乾燥してゲル化し、厚さ1.5μmの有機/無機ハイブリッド体薄膜を得た。このハイブリッド体薄膜は透明であった。その後、この複合体を窒素下、4.40℃で1時間加熱し、透明な多孔性シリカ薄膜を得た。

【0068】また、同様にしてTiN膜上に形成した多孔質膜を耐圧容器に入れ真空減圧した後、室温にてヘキサメチルジシラザンの蒸気を導入する操作を行って、空孔表面をトリメチルシリル基で修飾し疎水化した。この試料を用いて多孔質シリカ薄膜の1MHzにおける比誘電率を測定したところその値は2.0であった。窒素吸着によって求められた空隙率は63%であり、平均孔径は4.0nmで10nm以上の孔は存在しなかった。得られた多孔性シリカ薄膜の硬度は0.9GPa、密着性および引っ張り強度は80MPa以上だった。この膜の誘電率、密着性および機械的強度は半導体層間絶縁膜材料として適当である。

#### 【0069】

【実施例8】メチルトリメトキシシラン0.7g、ポリエチレングリコール（分子量400）0.52gをメタノール1.0g、N、N-ジメチルアセトアミド0.3g、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート0.2gに溶解し、水0.3gと0.1N硫酸0.15gを添加した。これを室温で反応させて、 $^{29}\text{Si}$ -NMRでもとめられるシリカの縮合率Cが50%に到達した段階でこの溶液をシリコンウェハ上にスピンコートし、実施例1と同様に透明なハイブリッド体を得た後、最終的に多孔質シリカ薄膜を得た。得られた多孔性シリカ薄膜の誘電率は2.1であった。また、窒素吸着によって求められた空隙率は55%であり、平均孔径は1.3nmでかつ6nm以上の孔は事実上存在しなかった。硬度は0.7GPa、密着性および引っ張り強度は80MP

a 以上であった。この膜の誘電率、密着性および機械的強度は半導体層間絶縁膜材料として適当である。

【0070】

【実施例9】テトラエトキシシラン1.2g、ポリプロピレングリコール（分子量400）0.54gを用いる以外は実施例7と同様にしてハイブリッド体薄膜、続いて多孔性シリカ薄膜を得た。得られた薄膜の誘電率は2.5であった。また、窒素吸着によって求められた空隙率は40%であり、平均孔径5nmでかつ10nm以上の孔は事実上存在しなかった。硬度は2GPa、密着性および引っ張り強度は80MPa以上であった。この膜の誘電率、密着性および機械的強度は半導体層間絶縁

膜材料として適当である。

【0071】

【発明の効果】以上の如く、本発明のシリカゾル前駆体と有機ポリマーとの混合組成物を用いて得られた多孔性シリカ薄膜は、誘電率が十分に低く、経時変化が少なく、さらにその構造は、高機械的強度を発現するうえで重要な、ネック部の相対面積および濃度が最適化され、かつ孔サイズが小さく、均一であること、さらにはエージング処理によるシリカ骨格の補強効果により、下地の素材に対する密着性および機械的強度は従来品に比べて格段に向上した。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G072 AA28 AA38 BB09 BB15 CC13  
GG02 HH30 JJ11 JJ47 KK01  
LL06 LL11 LL14 MM01 MM36  
NN21 PP17 RR05 RR12 TT08  
UU07 UU30  
4J002 CF031 CF191 CG011 CH021  
CH031 CJ001 CP032 GQ01  
5F033 GG00 GG01 GG02 QQ74 RR04  
SS22 WW00 WW03 WW04 XX24  
XX27  
5F058 AC03 AF04 AG01 BA20 BC05  
BC20 BF46 BH01 BJ01 BJ02

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-313612

(43)Date of publication of application : 14.11.2000

(51)Int.Cl.

C01B 33/12  
C08L 71/00  
C08L 83/04  
H01L 21/316  
H01L 21/768

(21)Application number : 11-122870

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 28.04.1999

(72)Inventor : HANABATAKE HIROYUKI  
KUROKI MASAKATSU

## (54) COMPOSITION FOR PRODUCING INSULATING THIN FILM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition having a low permittivity and uniform pores of a nanometer size and excellent in adhesion or mechanical strength by including a silica precursor prepared by carrying out hydrolysis and condensation of alkoxysilanes under specific conditions and an organic polymer having a main chain composed of an aliphatic polymeric chain.

SOLUTION: This composition comprises a silica precursor and an organic polymer. The silica precursor is obtained by carrying out a hydrolytic reaction of alkoxysilanes represented by the formula  $R_1n(Si)(OR_2)_{4-n}$  ( $R_1$  is H, a 1-8C alkyl group or an aromatic group;  $R_2$  is a 1-6C alkyl group;  $n$  is 0-3) in a molar ratio ( $R$ ) of the alkoxysilane to water within the range of  $0.5 < R < 10$  and conducting the subsequently occurring condensing reaction at a condensation ratio ( $C$ ) within the range of  $0.20 < C < 0.97$ . The organic polymer has a main chain composed of one or more kinds of polyether chains, polyester chains, polycarbonate chains and polyanhydride chains respectively having a 1-12C functional group-containing recurring unit.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] A general formula,  $R_1 n(Si)(OR_2)_{4-n}$  ( $R_1$  expresses the shape of H or a straight chain of carbon numbers 1-8, the letter of branching and an annular alkyl group, or an aromatic series radical among a formula, and  $R_2$  expresses the shape of a straight chain and the letter alkyl group of branching of carbon numbers 1-6.) Moreover,  $n$  is the integer of 0-3. In the hydrolysis reaction of the alkoxysilane expressed In the condensation reaction which the mole ratio ( $R$ ) of alkoxysilane and water is  $0.5 < R < 10$ , and occurs succeedingly The silica precursor whose rate of condensation ( $C$ ) is  $0.20 < C < 0.97$ , and the aliphatic series polyether chain with which a carbon number has the ether group content repeat unit of 1-12, The aliphatic series polyester chain with which a carbon number has the ester group content repeat unit of 1-12, A carbon number the carbonate radical content repeat unit of 1-12 The principal chain which mainly consists of at least one kind of aliphatic series polymer chains chosen from the group which the aliphatic series polycarbonate chain and carbon number which it has become from the aliphatic series polyanthus hydride chain which has the anhydride radical content repeat unit of 1-12 The constituent for insulating thin film fabrication characterized by containing at least one kind of organic polymer which it has.

[Claim 2] The constituent for insulating thin film fabrication according to claim 1 characterized by containing the silica precursor whose mole ratio of alkoxysilane and water is  $1 < R < 5$ .

[Claim 3] The constituent for insulating thin film fabrication according to claim 1 or 2 characterized by containing the silica precursor whose rate of condensation ( $C$ ) is  $0.40 < C < 0.90$ .

[Claim 4] The constituent for insulating thin film fabrication according to claim 1 to 3 characterized by containing further at least one kind of acid which can function as a catalyst for promoting hydrolysis and the condensation reaction of this alkoxysilane.

[Claim 5] The constituent for insulating thin film fabrication according to claim 1 to 4 with which number average molecular weight is 200-1 million, and this organic polymer is characterized by being the aliphatic series polyether in which a carbon number has the ether group content repeat unit of 2-12.

[Claim 6] The constituent for insulating thin film fabrication according to claim 1 to 5 with which the content of the organic polymer in this constituent is characterized by being 0.1 - 10 weight section to the product 1 weight section from which hydrolysis and condensation of the whole quantity of this alkoxysilane are carried out, and it is obtained.

[Claim 7] The silica gel / organic polymer complex (hybrid) thin film characterized by the transparent thing to the light with a wavelength of 0.4-0.7 micrometers obtained by carrying out gelation reaction processing of the silica precursor under presentation according to claim 1 to 6 at the temperature of 50-250 degrees C.

[Claim 8] The multilayer-interconnection structure characterized by including wiring formed two or more insulating layers and on it, and coming to consist of at least one layer of this insulating layer silica gel / an organic polymer complex (hybrid) thin film according to claim 7.

[Claim 9] The porous silica thin film which removes an organic polymer and is obtained from silica gel / organic polymer complex (hybrid) thin film according to claim 7 under the temperature of 250-500 degrees C.

[Claim 10] The porous silica thin film according to claim 9 characterized by the diameter of an average hole being 1-500nm.

[Claim 11] The multilayer-interconnection structure characterized by including wiring formed two or more insulating layers and on it, and coming to consist of at least one layer of this insulating layer porous silica thin films according to claim 9 or 10.

[Claim 12] The semiconductor device which comes to include the multilayer-interconnection structure according to claim 11.

[Claim 13] The manufacturing method of the porous silica thin film for insulating thin films characterized by facing manufacturing the porous silica which has a hole in the solid-state structure of the silica gel which is made to carry out the sol-gel reaction of the alkoxysilane, and is obtained, and manufacturing via each following process.

(1) A general formula,  $R_1 n (Si) (OR_2)_{4-n}$  ( $R_1$  expresses the shape of H or a straight chain of carbon numbers 1-8, the letter of branching and an annular alkyl group, or an aromatic series radical among a formula, and  $R_2$  expresses the shape of a straight chain and the letter alkyl group of branching of carbon numbers 1-6.) Moreover,  $n$  is the integer of 0-3. Process which the mole ratio ( $R$ ) of alkoxysilane and water controls the hydrolysis reaction of the alkoxysilane expressed to  $0.5 < R < 10$ , performs it, carries out in the condensation reaction which occurs succeedingly by the rate of condensation ( $C$ ) controlling to  $0.20 < C < 0.97$ , and manufactures a silica precursor.

(2) The process which performs a gelation reaction for this silica precursor at the temperature of 50-250 degrees C under existence of an organic polymer, and manufactures transparent silica gel / organic polymer complex (hybrid object) thin film.

(3) The process which manufactures a porous silica thin film from a hybrid object thin film by removing an organic polymer under the temperature of 250-500 degrees C.

[Claim 14] The manufacturing method of the porous silica thin film according to claim 13 characterized by for the mole ratio of alkoxysilane and water controlling the hydrolysis reaction of alkoxysilane to  $1 < R < 5$ , and performing it.

[Claim 15] The aliphatic series polyether chain with which a carbon number has [ an organic polymer ] the ether group content repeat unit of 1-12, The aliphatic series polyester chain with which a carbon number has the ester group content repeat unit of 1-12, A carbon number the carbonate radical content repeat unit of 1-12 The principal chain which mainly consists of at least one kind of aliphatic series polymer chains chosen from the group which the aliphatic series polycarbonate chain and carbon number which it has become from the aliphatic series polyanthus hydride chain which has the anhydride radical content repeat unit of 1-12 The manufacturing method of the porous silica thin film according to claim 13 or 14 characterized by being at least one kind of organic polymer which it has.

[Claim 16] The manufacturing method of the porous silica thin film according to claim 13 to 15 with which an organic polymer is characterized by being the aliphatic series polyether in which the carbon number of number average molecular weight 200-1 million has the ether group content repeat unit of 2-12.

[Claim 17] The manufacturing method of the porous silica thin film according to claim 13 to 16 characterized by the diameter of an average hole being 1-500nm.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The dielectric constant of this invention is low and it relates to the silica precursor / organic polymer constituent, its application, and those manufacturing methods for [ which was remarkably excellent in the adhesion and the mechanical strength which have a uniform aperture in the magnitude of NANOMETA ] insulating thin film fabrication.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally as an insulating thin film material for the multilayer-interconnection structures of semiconductor devices including LSI, the silica whose dielectric constants are 4.0-4.5 has been used conventionally. However, detailed-izing of the wiring consistency of LSI is being enhanced, and the distance during wiring with which it adjoins on a substrate in connection with this is narrow in recent years. Consequently, wiring which adjoins on both sides of an insulator may come to function as a capacitor. If the dielectric constant of an insulator is high at this time, the electrostatic capacity of a capacitor will increase, and since it becomes remarkable being delayed [ of the electrical signal transmitted through wiring as a result ], it has been a problem. In order to solve such a problem, using the lower matter of a dielectric constant as a material of the insulator layer for the multilayer-interconnection structures is examined.

[0003] Although the matter with the lowest dielectric constant known now is polytetrafluoroethylene and the value of the dielectric constant is about 1.9, generally, a fluorine system macromolecule has a problem as an ingredient for LSI multilayer interconnections from adhesion or a heat-resistant problem, and it is required that the dielectric constant of an insulating layer should be made less than into 1.9 in recent years [ top ]. The existing material is made into porosity and the attempt which is going to obtain the insulator layer with a lower dielectric constant which consisted of what was used as complex with the air whose dielectric constant is 1 is made there.

[0004] Silica xerogel, silica aerogel, etc. are mentioned to a thing typical as porosity. These ingredients are manufactured by the "sol-gel technique." The structure-of-cross-linkage object called a "sol-gel technique" with a sol here (for example, it is the structure obtained by hydrolysis and the condensation reaction of an alkoxysilane compound) It is the technical thing which is made to continue a reaction further and is changed to gel. usually, the solid particulate of colloid -- growing up -- with gel here Finally one or more molecules in a sol reach macroscopic magnitude, and the thing of the matter in the condition of having formed the solid-state network mostly extended over the whole inside of a sol is said. the thing of the thin film which contains the continuous silica solid-state frame surrounding a continuous organic polymer by this invention in the case of target silica gel / organic polymer complex (hybrid object) thin film -- it is -- the case of a porous silica thin film -- a hole -- the thin film which consists of continuation porosity solid-state structure surrounding an inner fluid is meant.

[0005] The coating liquid which consists of a sol of the precursor which is not gelled is once adjusted, and then it applies to a base by for example, spray coating, dip coating, or spin coating, thickness forms a thin film several microns or less, this is gelled, and if it dries, the xerogel of

the precise film will be obtained as indicated by JP,7-257918,A as an example of thin film formation of xerogel. In the case of silica aerogel, the point which changes the solvent in silica gel into a supercritical condition, and is extracted to the gel exterior differs from xerogel, but the place which adjusts the coating liquid of a silica sol is the same as xerogel.

[0006] The void content of less than 1.9 silica xerogel or silica aerogel was very difficult to use as a charge of insulating thin film material, since reach to about 50% or more, the height, therefore mechanical strength of the void content fall remarkably, it becomes weak and a dielectric constant rises further owing to moisture absorption although a dielectric constant changes also with raw material presentations. In order to raise the mechanical strength of a porous silica, the magnitude and pore size distribution of a hole peculiar to a porous body must be controlled first. Since a deficit part which stress concentrates [ the one where an aperture is small and more uniform ] to external force decreases, the mechanical strength of the porous body is high. The silica gel skeletal structure in a porous body must still also be stronger enough. The manifestation of the mechanical strength which can be enough satisfied only after the control condition on such structures is fulfilled by coincidence is attained.

[0007] When adjusting the coating liquid which consists of a silica sol by the ZORUGERU reaction to a U.S. Pat. No. 5807607 specification and a U.S. Pat. No. 5900879 specification, the approach of the aperture and pore size distribution of a porous body pass subsequent gelation and solvent removal being controlled, and raising the mechanical strength of a porous body is indicated by making specific solvents, such as glycerol, contain in the solution. However, by this approach, since the low-boiling point solvent is comparatively used as a solvent, removal of a solvent in case a hole is formed takes place rapidly, a part for the wall which surround a hole to the capillary tube force generated there will not be able to be followed in footsteps, but, as a result, contraction of a hole will take place. Therefore, if a hole is crushed, or a micro crack occurs around a hole and external stress is applied here, in order that the part may work as a concentrating point of stress, mechanical strength sufficient in the porous body is not discovered after all.

[0008] Moreover, since the synthetic ambient atmosphere in the process which shifts to gel from a sol is not fully controlled, a gelation reaction is not enough, and since silica gel frame reinforcement will not be enough, or a gelation reaction will occur rapidly conversely and much distortion structure will be formed into the gel structure, the mechanical strength which each can satisfy enough is not discovered. Although it is possible, making the removal rate of a solvent extremely late takes great time amount to obtain a porous body in that case, and it is not realistic. Although the attempt which strengthens a silica frame by aging processing is also made, since the requirement on the structure in a sol gel phase is not satisfied, the effectiveness of aging is already inadequate.

[0009] Moreover, the example which tried the improvement of properties, such as the adhesion of an insulating thin film and a mechanical strength, is indicated by JP,9-315812,A using the coating liquid which consists of a silica particle, specific alkoxysilane, and its hydrolyzate. Also in this case, since the low-boiling point solvent is used for the solvent, contraction of a hole tends to take place at the time of desiccation, and the porous body which discovers high intensity is hard to be obtained. There is an attempt which is going to improve the degree of hardness of the silica film and adhesion in JP,9-169845,A by using organic trialkoxysilane as a raw material and controlling the moisture content and reaction temperature in a solation reaction. However, the silica film obtained according to this manufacturing method needs to fill a factor called the frame reinforcement of an aperture or not only pore size distribution but a silica which is a structural factor peculiar to a porous material not porosity but in order to raise the mechanical strength of a porous silica, as mentioned above to coincidence, and the purpose achievement is difficult from this point.

[0010] In JP,04-285081,A, silica gel / organic polymer complex is once manufactured for the ZORUGERU reaction of alkoxysilane using a specific organic polymer, an organic polymer is removed after that to it, and the method of obtaining the porous silica which has a uniform aperture is indicated. The approach of obtaining a porous body with homogeneity pore and good pore size distribution is indicated from alkoxysilane / organic polymer mixed stock by JP,5-

85762,A and WO 99/03926 (international public presentation pamphlet). However, the mechanical strength of the level it can be satisfied with these techniques of level too since there is no concept of strengthening of a silica frame which was mentioned above is in the situation which is not acquired.

[0011] Furthermore, an organic macromolecule particle is distributed in the oligomer of the metal alkoxide containing alkoxysilane, baking removal of the organic macromolecule particle is carried out after generating gel, and the method of obtaining the porous body which controlled the pore system is indicated by JP,10-25359,A and JP,7-88239,B. However, since it originates in own molecular weight of a macromolecule chain having distribution and distribution also produces the organic particle obtained in the size unescapable, it is difficult to obtain the porous body which has the pore size controlled theoretically. Moreover, the thing of the magnitude exceeding wiring spacing which carried out point \*\* is also in a particle, the dielectric constant in the part becomes remarkably large compared with other parts, and an insulating property for which it asks is not acquired. Although the approach of adding an organic macromolecule by the homogeneous system is indicated by JP,8-29952,B, since the inside of a system carries out phase separation at the time of gelation, only the hole of submicron order is obtained in this case, but the manifestation of mechanical strength too sufficient also in this case is difficult.

[0012] Moreover, metallic oxides other than a silica are added and the attempt which is going to improve the mechanical strength of a porous body etc. occurs. The method of improving the moisture resistance and mechanical strength is indicated by the process which obtains alcogel in JP,7-185306,A by hydrolysis of metal alkoxides other than alkoxysilane and silicon, and a halogenide, subsequently carries out supercritical drying of the generation alcogel to it, and obtains aerogel. However, when metal alkoxides other than such a silica and a halogenide are used, these raw materials, and/or hydrolysis and a condensate are sol -. Since it is lacking in the solubility under gel reaction, the inside of a system may become slurry-like, or precipitate may generate, and only heterogeneity gel is obtained anyway. Consequently, it is not suitable as an object for insulator layers by the same reason as the case where the above-mentioned organic polymer particle is added. Namely, it is in the situation which has come to discover the mechanical strength optimization of the convention factor on the above structures is not attained, but it can be satisfied also with all these [ which were described above ] approaches of a mechanical strength enough practically.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention offers the silica precursor / organic polymer constituent, its application, and those manufacturing methods for [ which solves the above-mentioned problem, a dielectric constant is low has uniform pore in nano meter size, was markedly alike compared with the conventional porous silica, and was excellent in adhesion or a mechanical strength ] insulator layer manufacture.

[0014]

[Means for Solving the Problem] That the above-mentioned trouble should be solved, this invention persons use alkoxysilane as a raw material, as a result of repeating examination wholeheartedly. The mole ratio of alkoxysilane and water is performed for the hydrolysis reaction of alkoxysilane in the specific range. The mixed constituent which consists of the precursor and the organic polymer of the silica sol which controlled the rate of condensation in the specific range, and was obtained by the condensation reaction which occurs succeedingly is used. They are once organic / inorganic complex (hybrid object). It is low, and an aperture is small, and the porous silica thin film which fabricates a thin film, removes an organic polymer by heating baking and is obtained from this hybrid object after that has a uniform dielectric constant. it excelled extremely as an insulator layer ingredient which was markedly alike and was excellent in adhesion or a mechanical strength, and a header and this invention were completed for things.

[0015] therefore, one purpose of this invention is to offer the mixed constituent of the silica precursor for insulating thin film fabrication and the organic polymer which a dielectric constant is low, have uniform pore in nano meter size, were markedly alike compared with the conventional porous silica, and were excellent in adhesion or a mechanical strength. Moreover, other one purpose of this invention is organic / inorganic complex (hybrid object) obtained using

the above-mentioned constituent. It is in a thin film, the porous silica thin films obtained from this hybrid thin film and those applications, and offering those manufacturing methods further. The above of this invention and many other purposes, many properties, and many profits become clear from the detailed explanation described below and the publication of a generic claim.

[0016] According to this invention, they are a general formula and  $R_1_n(Si)(OR_2)_{4-n}$  ( $R_1$  expresses the shape of H or a straight chain of carbon numbers 1-8, the letter of branching and an annular alkyl group, or an aromatic series radical among a formula, and  $R_2$  expresses the shape of a straight chain and the letter alkyl group of branching of carbon numbers 1-6.). Moreover,  $n$  is the integer of 0-3. The mole ratio ( $R$ ) of alkoxysilane and water is performed for the hydrolysis reaction of the alkoxysilane expressed in  $0.5 < R < 10$ . The silica precursor obtained by the rate of condensation ( $C$ ) making the condensation reaction which occurs succeeding the range of  $0.20 < C < 0.97$ , and performing it, The aliphatic series polyether chain with which a carbon number has the ether group content repeat unit of 1-12, The aliphatic series polyester chain with which a carbon number has the ester group content repeat unit of 1-12, A carbon number the carbonate radical content repeat unit of 1-12 The principal chain which mainly consists of at least one kind of aliphatic series polymer chains chosen from the group which the aliphatic series polycarbonate chain and carbon number which it has become from the aliphatic series polyanthus hydride chain which has the anhydride radical content repeat unit of 1-12 The silica precursor / organic polymer constituent for insulator layer manufacture characterized by containing at least one kind of organic polymer which it has are offered.

[0017] Next, in order to make an understanding of this invention easy, the basic features of this invention are enumerated first.

1. General formula,  $R_1_n(Si)(OR_2)_{4-n}$  ( $R_1$  expresses shape of H or straight chain of carbon numbers 1-8, letter of branching and annular alkyl group, or aromatic series radical among formula, and  $R_2$  expresses shape of straight chain and letter alkyl group of branching of carbon numbers 1-6.) Moreover,  $n$  is the integer of 0-3. In the hydrolysis reaction of the alkoxysilane expressed The range of the mole ratio ( $R$ ) of alkoxysilane and water is  $0.5 < R < 10$ , and it sets to a condensation reaction succeeding. The silica precursor the range of whose rate of condensation ( $C$ ) is  $0.20 < C < 0.97$ , The aliphatic series polyether chain with which a carbon number has the ether group content repeat unit of 1-12, The aliphatic series polyester chain with which a carbon number has the ester group content repeat unit of 1-12, A carbon number the carbonate radical content repeat unit of 1-12 The principal chain which mainly consists of at least one kind of aliphatic series polymer chains chosen from the group which the aliphatic series polycarbonate chain and carbon number which it has become from the aliphatic series polyanthus hydride chain which has the anhydride radical content repeat unit of 1-12 The silica precursor / organic polymer mixing constituent for porous silica manufacture characterized by containing at least one kind of organic polymer which it has.

[0018] 2. Constituent given [ said ] in 1. characterized by containing silica precursor with which mole ratio of alkoxysilane and water is obtained by  $1 < R < 5$ .

3. Constituent said 1. characterized by containing silica precursor whose rate of condensation ( $C$ ) is  $0.40 < C < 0.90$ , or given in 2.

4. Said 1.-3 characterized by containing further at least one kind of acid which functions as catalyst for promoting hydrolysis and condensation reaction of this alkoxysilane, constituent given in either.

5. Constituent given in either said 1. to which this organic polymer is characterized by being aliphatic series polyether in which carbon number has ether group content repeat unit of 2-12 with number average molecular weight 200-1 million of  $** - 4$ .

[0019] 6. Constituent given in either said 1. to which content of organic polymer in this constituent is characterized by being 0.1 - 10 weight section to the product 1 weight section from which hydrolysis and condensation of the whole quantity of this alkoxysilane are carried out, and it is obtained - 5.

7. Silica gel / organic polymer complex (hybrid object) thin film characterized by transparent thing to the light with a wavelength of 0.4-0.7 micrometers obtained by including performing gelation reaction at temperature of 50-250 degrees C, and carrying out solvent removal of silica

precursor under presentation given in either said 1. - 6. in that case.

[0020] 8. The multilayer-interconnection structure characterized by including wiring formed two or more insulating layers and on it, and coming to consist of at least one layer of this insulating layer hybrid thin films given [ said ] in 7.

9. Porous silica thin film obtained from hybrid object given [ said ] in 7. by removing organic polymer under temperature of 250-500 degrees C.

10. The porous silica thin film given [ said ] in 9. characterized by the diameter of an average hole being 1-500nm.

11. The multilayer-interconnection structure characterized by including wiring formed two or more insulating layers and on it, and coming to consist of at least one layer of this insulating layer porous silica thin films said 9. or given in 10.

12. The semiconductor device which comes to include the multilayer-interconnection structure of said 11.

[0021] 13. The manufacturing method of the porous silica thin film for insulating thin films which it faces manufacturing the porous silica which has a hole in the solid-state structure of the silica gel which is made to carry out the sol-gel reaction of the alkoxysilane, and is obtained, and is manufactured via each following process.

(1) A general formula,  $R_1 n (Si) (OR_2)_{4-n}$  ( $R_1$  expresses the shape of H or a straight chain of carbon numbers 1-8, the letter of branching and an annular alkyl group, or an aromatic series radical among a formula, and  $R_2$  expresses the shape of a straight chain and the letter alkyl group of branching of carbon numbers 1-6.) Moreover,  $n$  is the integer of 0-3. Process which the mole ratio ( $R$ ) of alkoxysilane and water controls the hydrolysis reaction of the alkoxysilane expressed to  $0.5 < R < 10$ , performs it, carries out in the condensation reaction which occurs succeedingly by the rate of condensation ( $C$ ) controlling to  $0.20 < C < 0.97$ , and manufactures a silica precursor.

(2) The process which performs a gelation reaction for this silica precursor at the temperature of 50-250 degrees C under existence of an organic polymer, and manufactures transparent silica gel / organic polymer complex (hybrid object) thin film.

(3) The process which manufactures a porous silica thin film from a hybrid object thin film by removing an organic polymer under the temperature of 250-500 degrees C.

[0022] 14. The manufacturing method of the porous silica thin film given [ said ] in 13. with which the mole ratio of alkoxysilane and water controls the hydrolysis reaction of alkoxysilane to  $1 < R < 5$ , and performs it.

15. Aliphatic Series Polyether Chain with which Carbon Number Has [ Organic Polymer ] Ether Group Content Repeat Unit of 1-12, The aliphatic series polyester chain with which a carbon number has the ester group content repeat unit of 1-12, A carbon number the carbonate radical content repeat unit of 1-12 The principal chain which mainly consists of at least one kind of aliphatic series polymer chains chosen from the group which the aliphatic series polycarbonate chain and carbon number which it has become from the aliphatic series polyanthus hydride chain which has the anhydride radical content repeat unit of 1-12 The manufacturing method of a porous silica thin film given in said 13. or 14. which is at least one kind of organic polymer which it has.

[0023] 16. The manufacturing method of a porous silica thin film given in either said 13. whose organic polymer is the aliphatic series polyether in which the carbon number of number average molecular weight 200-1 million has the ether group content repeat unit of 2-12 - 15.

17. The manufacturing method of a porous silica thin film given in either said 13. whose diameter of an average hole is 1-500nm - 16.

In addition, what is expressed in the following general formula which has a hydrocarbon and a hydrogen atom on [ other than a silicon oxide ( $SiO_2$ ) ] silicon as a silica is included.

$R_1 \times H_y SiO_{(2-(x+y)/2)}$  (the inside of a formula, and  $R_1$  -- the shape of a straight chain, the letter of branching and annular alkyl group, or aromatic series radical of carbon numbers 1-8 -- expressing --  $0 \leq x \leq 2$  and  $y$  -- 0 or 1 -- it comes out.) [0024] Hereafter, this invention is

further explained to a detail. As a concrete example of the alkoxysilane which can be used in this invention A tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, a tetrapod ( $n$ -propoxy) silane, A tetrapod

(i-propoxy) silane, a tetrapod (n-butoxy) silane, A tetrapod (t-butoxy) silane, trimethoxysilane, triethoxysilane, Methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, Phenyltriethoxysilane, dimethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, Diphenyldimethoxysilane, diphenyl diethoxysilane, trimethylmethoxysilane, Trimethylethoxysilane, triphenylmethoxysilane, a triphenyl ethoxy silane, Phenyldimethylmethoxysilane, phenyldimethylethoxysilane, Diphenylmethoxysilane, a diphenyl methylethoxy silane, Screw (trimethoxysilyl) methane, screw (triethoxy silyl) methane, 1, 2-screw (trimethoxysilyl) ethane, 1, 2-screw (triethoxy silyl) ethane, 1, 4-screw (trimethoxysilyl) benzene, 1, and 4-screw (triethoxy silyl) benzene etc. is mentioned.

[0025] A tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, trimethoxysilane, triethoxysilane, methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, dimethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, trimethylmethoxysilane, and trimethylethoxysilane are especially desirable also in these. It is good also considering the partial hydrolysate of these alkoxysilane as a raw material. These may be used independently, and even if they mix two or more sorts, they do not interfere. Furthermore, in order to reform the hybrid object thin film and the porous silica thin film which are obtained, it is also possible to mix the alkoxysilane which has 2-3 hydrogen, an alkyl group, or an aryl group on a silicon atom to the above-mentioned alkoxysilane. It is made for the amount to mix to become less than [ 80 mol % ] among the total numbers of mols of the alkoxysilane of a raw material. The amount to mix may not be gelled if 80-mol % is exceeded.

[0026] At the hydrolysis reaction of alkoxysilane which is the first process of obtaining the constituent of this invention, the range of the mole ratio (R) of alkoxysilane and the water which hydrolyzes this must be  $0.5 < R < 10$ . the condensation reaction which the probability for all the alkoxide radicals in alkoxysilane to be hydrolyzed by making both mole ratio into this range, and hydrolyzing alkoxysilane decreases, and occurs succeedingly -- a line with little structure of cross linkage of high density -- the silica sol in which many structures are included is obtained. The mechanical strength of the porous last silica gel improves remarkably by adjusting the sol which had such structure in the surprising thing. The range of the range of still more desirable R is  $1 < R < 5$  on a manifestation on the strength. Although not necessarily completely solved about this reason, by introducing moderate linear structure into a silica sol, this structure functions as an elastic component, and when toughness improves by that cause, it is presumed that the mechanical strength of a porous silica improved as a result.

[0027] The rate of hydrolysis is too low in the mole ratio of alkoxysilane and water being 0.5 or less, and it becomes difficult to obtain a silica sol with the above structures, and if conversely larger than 10, the structure of cross linkage will increase too much, the mechanical strength of a final product will not be discovered by the above-mentioned reason, and precipitate generates and is not still more desirable. Addition of water is not cared about, even if it is the range of above-mentioned R and adds gradually, while the condensation reaction of the alkoxysilane which is hydrolysis and the next reaction even if it adds the specified quantity to hydrolysis reaction time is going on. Although it is common to add as alcohol with a liquid or a water solution as for the addition of water to alkoxysilane, you may add in the form of a steam. in order to make it equalize [ on which sufficient time amount for addition of water is spent since hydrolysis and condensation are too quick and may produce precipitate depending on the class of alkoxysilane if water is added rapidly ], the technique of adding at the low temperature which makes solvents, such as alcohol, live together is independent -- or it combines and uses.

[0028] In the process which obtains a silica precursor (sol) by the condensation reaction of alkoxysilane, it reacts by controlling the rate of condensation (C) to  $0.20 < C < 0.97$ . If the molecular weight of a silica chain becomes large and that the rate of condensation (C) becomes large assumes, the occupied volume, for example, the globular form silica sol, within the system of reaction of a silica sol, it means that the size becomes large. It is indispensable to control the magnitude of a silica sol by this process.

[0029] However, the value of C is computable from the following formulas based on the Si-NMR measurement result of for example, a silica sol solution.

$C = (\text{number of Si-O-Si joint hands per Si atom piece}) / 4$  (valence of =Si)

For example, in the case of hydrolysis and the condensation reaction of a tetra-ethoxy silane, by the condensation reaction, supposing one of four combinable radicals of the tetra-ethoxy silane

of a piece converts into Si-O-Si association, it will become with  $C = 1 / 4 = 0.25$ . Moreover, the rate of condensation when a multicomponent condensation product [ like d pieces ] whose thing which c things [ four more ] which b things [ three ] which a things [ two ] which the condensation reaction of a tetra-ethoxy silane advanced and were condensed one condensed condensed condensed is is intermingled is  $C = (1x_a + 2x_b + 3x_c + 4x_d) / 4x (a + b + c + d)$ .

It becomes. Moreover, the upper limits of the rate of condensation at the time of using the alkoxysilane of three functionality like methyl trimetoxysilane from the definition of this formula are  $3 / 4 = 0.75$ . In order to raise the mechanical strength of a porous body, as point \*\* was carried out, the frame reinforcement of silica gel also fully needs to be strengthened.

[0030] Reference, Sol-Gel According to Science (C. J.Brinker & G.W.Scherer work, Academic Press, 1990 issue), it is teaching that the frame reinforcement of silica gel is greatly influenced by the so-called area of the neck section and the concentration of the neck section which have combined the sols which are the configuration units of gel. The neck section becomes that it is easy to be destroyed easily, when the external force is applied to these sols so that the area (phase confrontation product of the neck section) of the joint neck section to the surface area of each sol is small, when the structure is imperfect, and the drag force to external stress is low, for example, association of two spherical sols of the same size is considered compared with the internal structure part of a silica sol. Conversely, in the case of a small sol, the phase confrontation product of the neck section becomes large, and becomes that it is hard to be destroyed. However, since the parts which external force concentrates increase in number by one side as the number of the neck section increases, a mechanical strength shows the falling inclination. Therefore, in order to raise a mechanical strength, the moderate balance of the phase confrontation product of these two opposite factors, i.e., the neck section, and concentration becomes important.

[0031] The above-mentioned balance can be attained by controlling the value of C by this reaction process in the range of  $0.20 < C < 0.97$ . It is the range of  $0.40 < C < 0.90$  more preferably. A silica sol becomes it huge that it is  $C > 0.97$  too much rapidly, the phase confrontation product of the neck section between sols becomes small, and the mechanical strength of a porous body falls remarkably, and precipitate generates and is not desirable. Conversely, since the sol the silica chain fully grew up it to be that it was  $C < 0.2$  is not formed, shortly, neck point concentration is too large and the mechanical strength of a porous body thin film becomes low also in this case. An important thing is the point that the magnitude of a silica sol is controllable by controlling the rate of condensation (C) in the above-mentioned range to homogeneity, at this one more reaction process. If the sols of uniform size are connected one by one and they gel, the clearance between sols also becomes homogeneity, and also when it becomes the porous silica thin film which is a final product, a big hole does not exist. This does not mean on structure that the defect which stress concentrates does not exist, and the mechanical strength of a porous body thin film is not spoiled.

[0032] If the relation of the indispensable condition and mechanical strength in hydrolysis and the condensation reaction of the above alkoxysilane is summarized By adjusting the mole ratio of alkoxysilane and water, performing a hydrolysis reaction and a condensation reaction, and controlling the concentration of the elastic manifestation component in a silica sol, and the magnitude of a sol in the specific range Since elastic manifestation ability arises in the silica gel generated by the silica gel-ized reaction which is the following synthetic process and the phase confrontation product and concentration of the neck section between the sol-sols which are the configuration units of gel balance Also in the porous body thin film which is a final product, the adhesion and mechanical strength can be raised remarkably.

[0033] The matter which functions as a catalyst for promoting hydrolysis of alkoxysilane and a dehydration condensation reaction in this invention may be added. As an example of the matter which may function as a catalyst, acids, such as a hydrochloric acid, a nitric acid, a sulfuric acid, formic acid, an acetic acid, oxalic acid, and a maleic acid, are desirable. Ten - one mol or less one mol or less is preferably suitable for the addition of these catalysts to one mol of alkoxysilane. If [ than one mol ] more, precipitate generates, and a uniform porous body may not be obtained.

[0034] next, as an organic polymer contained in the constituent in this invention The aliphatic series system polymer which tends to be removed by heating baking which compatibility with silica gel is good, and mentions later is suitable. Specifically The aliphatic series polyether chain with which a carbon number has the ether group content repeat unit of 2-12, The aliphatic series polyester chain with which a carbon number has the ester group content repeat unit of 2-12, The organic polymer which has the aliphatic series polycarbonate chain with which a carbon number has the polycarbonate radical content repeat unit of 2-12, and the principal chain with which a carbon number is chosen from the group which consists of an aliphatic series polyanthus hydride chain which has the anhydride radical content repeat unit of 2-12 is used.

[0035] The above-mentioned organic polymer may be independent, or may be mixing of two or more polymers. Moreover, the principal chain of an organic polymer may contain the polymer chain which has the repeat unit of arbitration other than the above in the range which does not spoil the effectiveness of this invention. As an example of the aliphatic series polyether which has the ether group content repeat unit of 2-12, a carbon number can raise alkylene glycol, such as a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, poly trimethylene glucohol, a polytetramethylene glycol, the poly pentamethylene glycol, a polyhexamethylene glycol, the poly dioxolane, and poly dioxepane.

[0036] As an example of the aliphatic series polyester which has the ester group content repeat unit of 2-12, a carbon number can raise the polycondensation object of dicarboxylic acid and alkylene glycol, such as polycondensation objects of hydroxycarboxylic acid, such as poly glycolide, the poly caprolactone, and poly PIBARO lactone, the ring-opening-polymerization object of lactone and a polyethylene OKISA rate, polyethylene succinate, a polyethylene horse mackerel peat, polyethylene sebacate, a polypropylene horse mackerel peat, and a polyoxy diethylene horse mackerel peat, and the ring breakage copolymerization object of epoxide and an acid anhydride.

[0037] As an example of the aliphatic series polycarbonate which has the carbonate radical content repeat unit of 2-12, a carbon number can mention polycarbonates, such as polyethylene carbonate, polypropylene carbonate, poly pentamethylene carbonate, and polyhexamethylene carbonate. As an example of the aliphatic series polyanthus hydride which has the anhydride radical content repeat unit of 2-12, a carbon number can raise the polycondensation object of dicarboxylic acid, such as poly malonyl oxide, poly horse mackerel POIRU oxide, PORIPIME roil oxide, PORISUBE roil oxide, poly azelaoyl oxide, and PORISEBA coil oxide. Also in these, it is desirable to use a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, poly caprolactone triol, polyethylene carbonate, poly pentamethylene carbonate, polyhexamethylene carbonate, poly horse mackerel POIRU oxide, poly azelaoyl oxide, and PORISEBA coil oxide.

[0038] In addition, alkylene glycol points out the dihydric alcohol which permutes two hydrogen atoms which have not been combined on the with a carbon numbers of two or more same carbon atom of an alkane by the hydroxyl group, respectively, and is obtained. Moreover, dicarboxylic acid points out the organic acid which has two carboxyl groups, such as oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, an azelaic acid, and a sebacic acid. If the aliphatic series polymers and aromatic series polymers other than the above are used as an organic polymer, problems, like the burning temperature for the homogeneity of organic / inorganic complex to generate being spoiled, and this having a bad influence also on the structure of a porous silica, and reinforcement falling and obtaining a porous body from complex becomes high generate and are not desirable. However, it is the range of extent which does not spoil the effectiveness of this invention, for example, even if it adds the polymer of other arbitration for the purpose, such as viscosity control and a spreading property improvement, it does not interfere.

[0039] the addition of the organic polymer in this invention -- the alkoxysilane 1 weight section -- receiving -- 10-2 -- the 100 weight sections -- desirable -- 10-1 -- 10 weight sections -- they are 10-1 -- 5 weight sections still more preferably. If there are few additions of an organic polymer than the 10-2 weight section, a porous body will not be obtained, and even if [ than the 100 weight sections ] more, the porous silica which has sufficient mechanical strength is not obtained, but it is lacking in practicality. As for the molecular weight of an organic polymer, it is



desirable that it is 1 million from 100 in a number average. What should be observed here is that the magnitude of the hole of a porous silica is homogeneity very small [ without being seldom dependent on the molecular weight of an organic polymer ]. This is very important in order to discover high mechanical strength. if the effectiveness of this invention is not spoiled, even if an organic polymer will carry out specified quantity addition at the hydrolysis reaction time of alkoxysilane -- under advance of hydrolysis and the next condensation reaction -- the whole quantity -- or even if it adds gradually, it does not interfere.

[0040] In manufacture of the porous silica thin film which went via organic / inorganic complex like this invention, although existence of a solvent is not necessarily indispensable, since it is generally hard to dissolve alkoxysilane and an organic polymer, the solvent which dissolves these both in that case can be used. It is possible to use without limiting, especially if both alkoxysilane and an organic polymer are dissolved as a solvent. As an example of the solvent used, the monohydric alcohol of carbon numbers 1-4, the dihydric alcohol of carbon numbers 1-4, Those ether, such as a glycerol, and an esterification object, for example, a diethylene glycol, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol wood ether, 2-ethoxyethanol, propylene glycol monomethyl ether, Propylene glycol methyl ether acetate or a formamide, N-methyl formamide, N-ethyl formamide, N,N-dimethylformamide, N and N-diethyl formamide, N-methyl acetamide, N-ethyl acetamide, N,N-dimethylacetamide, N, and N-diethyl acetamide, N-methyl pyrrolidone, N-formyl morpholine, N-acetyl morpholine, N-formyl piperidine, Urea, such as amides [ , such as - diacetyl piperazine ], tetramethyl urea, and N'N, N'-dimethyl imidazolidinone, is mentioned. [ an N-acetyl piperidine N-formyl pyrrolidine, N-acetyl pyrrolidine, N, and N'-diformyl piperazine, N, and ] You may use as these independence or mixture. In addition, if it is a request, the stabilizer for the adhesion improver for raising adhesion with the photocatalyst generating agent for photosensitive grant and a substrate, for example and a mothball etc. can be added to the constituent of this invention in the range which does not spoil the meaning of this invention for the additive of arbitration.

[0041] In this invention, formation of a thin film is performed by applying the constituent of this invention on a substrate. A spin coat is suitable to use for manufacture of the insulating layer for the multilayer-interconnection structures of a semiconductor device although it can carry out by the approach of common knowledge, such as flow casting, immersion, and a spin coat, as the film formation approach. The thickness of a thin film is controlled in 0.1 micrometers - 100 micrometers by changing the viscosity and rotational speed of a constituent. If thicker than 100 micrometers, a crack may occur. As an insulating layer for the multilayer-interconnection structures of a semiconductor device, it usually uses in 0.5 micrometers - 5 micrometers.

[0042] It is also possible to use, after things were also made using compound semiconductor substrates, such as semi-conductor substrates, such as silicon and germanium, a gallium arsenide, and indium antimonide, etc. as a substrate and forming the thin film of other matter in these front faces. As a thin film in this case, the thin film which consists of inorganic compound, such as a silicon dioxide, fluorination glass phosphorus glass, boron-phosphorus glass borosilicate glass, polycrystalline silicon an alumina, a titania a zirconia silicon nitride, titanium nitride, tantalum nitride, boron nitride, and hydrogenation silsesquioxane,, methyl silsesquioxane, amorphous carbon, and fluorination amorphous carbon, polyimide, and other organic polymers of arbitration is used besides metals, such as aluminum, titanium, chromium, nickel, copper, silver, a tantalum, a tungsten, an osmium, platinum, and gold.

[0043] In advance of formation of a thin film, the front face of the above-mentioned substrate may be beforehand processed by the adhesion improver. A thing, an aluminum chelate compound, etc. which are used as the so-called silane coupling agent as an adhesion improver in this case can be used. As what is used especially suitably, 3-aminopropyl trimethoxysilane, 3-aminopropyl triethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl methyl dimethoxysilane, Vinyl trichlorosilane, vinyltriethoxysilane, 3-chloropropyltrimethoxysilane, 3-chloropropyl methyl dichlorosilane, 3-chloropropylmethyldimethoxysilane, 3-chloropropyl methyldiethoxysilane, 3-mercapto propyltrimethoxysilane, 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, 3-glycidoxypropylmethyldimethoxysilane, 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane, 3-methacryloxy propyl methyl dimethoxysilane,

Hexamethyldisilazane, ethyl acetoacetate aluminum JIISOPUIROPIRETO, Aluminum tris (ethyl acetoacetate), aluminum screw (ethyl acetoacetate) monoacetyl acetate, aluminum tris (acetylacetate), etc. are mentioned. If in charge of applying these adhesion improvers, if needed, other additives may be added, or you may dilute and use with a solvent. Processing by the adhesion improver is performed by the well-known approach.

[0044] They are silica gel / organic polymer complex ( hybrid object) by fabricating the constituent obtained as mentioned above by making a thin film form and making the silica precursor in the obtained thin film (sol) gel. A thin film can be obtained. It is necessary to carry out at 50-250 degree C of gelation anti-\*\* of the precursor of a silica sol, and is 60-200 degrees C preferably. By gelling in this temperature requirement, gelation fully advances and neck section bonding strength becomes high. Since gelation does not fully progress that it is 60 degrees C or less, contraction takes place, neck section reinforcement is inadequate and the mechanical strength of a porous body thin film is not discovered as a result. Moreover, an organic polymer may permeate and \*\*\*\* may happen. Moreover, an unnecessary void may generate on a hybrid object that it is 250 degrees C or more, and it is not desirable.

[0045] The blocky structure of magnitude on which the hybrid object thin films obtained as mentioned above are scattered to the light with a wavelength of 0.4-0.7 micrometers does not exist, but since it is homogeneous, the hybrid object is transparent. Thus, compared with the silicon oxide thin film obtained only using alkoxysilane, the obtained hybrid object thin film has low specific inductive capacity, has a thick-film plasticity, and it it not only excels in adhesion or a mechanical strength, but can be used as an insulating part of wiring as [ this ], and it is also possible to use it as applications other than a thin film, for example, the optical film and a structural material, a film, a coating material, etc. However, it is desirable to change into a porous silica thin film for the purpose of obtaining an ingredient with a still lower dielectric constant as an insulating material of the LSI multilayer interconnection obtained by this invention.

[0046] The porous silica thin film in this invention processes a hybrid object thin film with 250-500-degree C heat, and when only an organic spacer carries out baking removal, it is obtained. Although a still more suitable temperature requirement is based on the class of organic polymer, it is 300-450 degrees C. If lower than 250 degrees C, baking of an organic spacer is inadequate, and in order that the impurity of a hydrocarbon system may remain, there is risk of a porous silica thin film with a low dielectric constant not being obtained. Conversely, although it is desirable on a manifestation on the strength to process at temperature higher than 500 degrees C, it is impossible to use this temperature by the production process of LSI. As for firing time, it is desirable to carry out in 1 minute - 24 hours. Since decomposition of a polymer will not advance enough if fewer than 1 minute, the organic substance remains as an impurity in the porous silica thin film obtained, and a property gets worse. Moreover, since a pyrolysis is usually ended within 24 hours, baking of long duration seldom makes semantics more than this.

[0047] It is also possible to perform baking under the inert atmosphere of nitrogen, an argon, helium, etc., and to carry out under the oxidizing atmosphere of being as making the inside of air or oxygen gas mixing \*\*\*\*. It is in the inclination which burning temperature and time amount generally reduce by using an oxidizing atmosphere. Moreover, if ammonia, hydrogen, etc. exist in an ambient atmosphere, the silanol group which remains in a silica reacts to coincidence, it can be hydrogenated or nitrated, the hygroscopicity of a porosity silica thin film can be reduced, and the rise of a dielectric constant can also be controlled.

[0048] The porous silica thin film obtained by the above approach has a very low dielectric constant, and an aperture is small, and it is uniform, and since silica gel skeletal structure is moreover also fully strengthened, the adhesion and the mechanical strength of a silica thin film are very high. As an example, the porous silica thin film with which an average aperture does not exist at 63% and a hole 10nm or more does not exist [ a void content ] by 4nm is obtained, and, as for the specific inductive capacity of the thin film in this case, that in which H=1.0GPa, adhesion, and tensile strength are 80 or more (beyond a measurement limitation) MPas, and no problem is practically was obtained, as for 2.0 and a degree of hardness (H). Moreover, since a gelation reaction is fully performed according to the approach of this invention and the unreacted silanol group in the silica gel used as the cause of raising a dielectric constant (the

OH radical in a silanol group acts as a water absorption radical, and raises a dielectric constant) decreases extremely, compared with the porous silica thin film obtained with the conventional sol-gel method, it excels in the stability of a dielectric constant with the passage of time remarkably.

[0049] the temperature field of 250-500 degrees C to one of the reasons a porous body with a uniform aperture is obtained -- the baking catabolic rate of an organic spacer -- comparatively -- \*\* -- coming out -- it is -- the hybrid of a decomposition product -- a diffusion rate in the living body is also slow, therefore since the rapid capillary force between the walls of a hole like [ when using a low-molecular solvent ] does not occur, it is mentioned that contraction or destruction of a hole cannot break out easily. One description that I accept it by this production process is the point that a kind of aging effectiveness is given to the silica gel obtained at the last process by heating, the skeletal structure of silica gel including a neck point is strengthened further (referred to as sintering), and the adhesion and the mechanical strength of a porous body thin film go up.

[0050] If the obtained porous silica thin film is processed with a sililation reagent, absorptivity can be suppressed, and stabilization of a dielectric constant can be attained further, and an adhesive property with other matter can be raised. As an example of the sililation reagent which can be used Trimethylmethoxysilane, trimethylethoxysilane, dimethyldimethoxysilane, Dimethyl diethoxysilane, methyl trimetoxysilane, methyl triethoxysilane, A dimethylethoxy silane, methyldiethoxysilane, dimethyl vinyl methoxysilane, A dimethyl vinyl ethoxy silane, diphenyldimethoxysilane, diphenyl diethoxysilane, Alkoxysilane, such as phenyltrimethoxysilane and phenyltriethoxysilane Trimethylchlorosilane, dimethyldichlorosilane, methyltrichlorosilane, Methyl dichlorosilane, dimethyl chlorosilane, dimethyl vinyl chlorosilane, Methylvinyl dichlorosilane, a methyl chloro disilane, triphenyl chlorosilane, Chlorosilanes, such as methyl diphenyl chlorosilane and diphenyl dichlorosilane Silazanes, such as hexamethyldisilazane, N, and N'-screw (trimethylsilyl) urea, N-trimethylsilyl acetamide, dimethyl trimethyl silylamine, diethyl triethyl silylamine, and a trimethylsilyl imidazole, are mentioned. The approach of silanizing is performed by approaches, such as spreading, immersion, and steamy exposure.

[0051] As mentioned above, the porous silica thin film obtained using the constituent of this invention The structure has a very low dielectric constant first, and the aperture which is a factor important when discovering a high mechanical strength is small, and uniform, The phase confrontation product and concentration of the neck section are optimized, and according to moreover, the reinforcement effectiveness of the silica frame by aging processing further as a result, conventionally, the adhesion and the mechanical strength of a silica porous body thin film are boiled markedly, improve compared with elegance, and are the optimal as an object for the insulator layers of the substrate for LSI multilayer interconnections, or a semiconductor device. The porous silica thin film obtained by this invention can also be used at the porous silica object of the shape of bulk other than a thin film, for example, the optical film, and the beginning of catalyst support as a heat insulator, an absorbent, a column filler, a caking inhibitor, a thickener, a pigment, opaquer, a ceramic, a protection-from-smoke agent, an abrasive material, dentifrices, etc.

[0052]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, although this invention is explained still more concretely using an example etc., the range of this invention is looked like [ these ], and is not limited at all. Evaluation of a hybrid object and a porous silica was performed using following equipment and/or a following approach.

[0053] (1) It computed using the formula mentioned above from the surface ratio of the signal by (rate C) of condensation:  $^{29}\text{Si-NMR}$ . As an example, when a tetra-ethoxy silane is used as alkoxysilane, according to  $^{29}\text{Si-NMR}$  (nne) of a silica sol solution The chemical shift of Q1 which one place of Q0 and Si equivalent to the monomer which the tetra-ethoxy silane and ethoxy radical of a raw material hydrolyzed combined with the contiguity Si atom, Q2 which reacted two places, Q3 which reacted three places, and Q4 which reacted four places is detectable. From such integrated intensity, it is computable with the following formulas.

$$C = (0 \times IQ_0 + 1 \times IQ_1 + 2 \times IQ_2 + 3 \times IQ_3 + 4 \times IQ_4) / ((IQ_0 + IQ_1 + IQ_2 + IQ_3 + IQ_4) \times 4)$$

IQ0, IQ1, IQ2, IQ3, and IQ4 express the integrated intensity of Q0, Q1, Q2, Q3, and Q4 respectively here. Decision of gelation: After applying the constituent of this invention on the silicon wafer or the glass plate and obtaining a hybrid object thin film with a thickness of 500 micrometers, it was judged as termination of gelation with the condition of having stopped flowing out even if it leaned a substrate.

[0054] (2) Transparency : apply the constituent of this invention on a glass plate, and it is thickness 500. After obtaining the hybrid object thin film of mum, it judged by the ability of the alphabetic character of 2mm angle put on the bottom of a glass hill to be deciphered.

(3) Specific inductive capacity : aluminum was vapor-deposited through the mask made from SUS in the upper part of this thin film after forming porous membrane on the silicon wafer in which TiN was formed on the front face, the electrode with a diameter of 1.7mm was produced, and it asked for the specific inductive capacity (k) in 1MHz using the impedance analyzer.

[0055] (4) mechanical-strength (degree-of-hardness, adhesion, tensile strength): -- a degree of hardness -- the Shimadzu make -- using microhardness tester 201S, it is the diamond chip of 115 vertical angles, and asked from the average of the pushing depth when imposing 0.05g a pile of load on five places of the arbitration of data. Measurement temperature is 25 degrees C.

Membranous adhesion and tensile strength carried out the spatter of the titanium to the film on a silicon wafer by 10nm thickness, pasted up the rivet with the epoxy resin on the titanium film, created five data, and evaluated them by the hauling testing machine as the average of five data. Measurement temperature is 25 degrees C.

(5) An average aperture, pore size distribution (N2BET) : the thin film on a silicon wafer was shaved off and it measured using the nitrogen adsorption equation surface area measuring device (auto SOBU 1 made from KUANTAKUROMU). The hole presupposed as a matter of fact that it does not exist by V/r value at ten to three or less part.

[0056]

[Example 1] Dropping and reflux tubing were attached in it, having covered with 2.0 times as many water as this by the mole ratio, and having covered the 0.01 times as many hydrochloric acid as this over the tetra-ethoxy silane 125g [ which was diluted with 18.2ml ethanol ] flask into which it went at the room temperature by the mole ratio to ethanol 18.2ml and a tetra-ethoxy silane, for 1.5 hours, temperature was raised to it to 80 degrees, and it was made to react to it for 3 hours. The rate C of condensation called for from  $^{29}\text{Si}$ -NMR was 75%. 1.7g and polyethylene-glycol (molecular weight 400) 1.04g containing the bridge formation object of this tetra-ethoxy silane of a solution were dissolved in methanol 1.0g and 0.3g of N,N-dimethylacetamide, and the constituent of this invention was obtained. This constituent solution was cast into the silicon wafer on the spin coat or the glass plate, and on 120-degree-C hot plate, stoving was carried out for 60 seconds, it gelled, and the hybrid object thin film with a thickness of 2 micrometers was obtained. This hybrid object was transparent. Then, this complex was heated at 450 degrees C under nitrogen for 1 hour, and the transparent porous silica thin film was obtained.

[0057] Moreover, after putting the porous thin film similarly formed on the TiN film into the proof-pressure container and carrying out vacuum reduced pressure, actuation which introduces the steam of hexamethyldisilazane at a room temperature was performed, and the hole front face was embellished with the trimethylsilyl radical, and carried out hydrophobing. When the specific inductive capacity in 1MHz of a porous silica thin film is measured using this sample, that value is 2.0, and it is  $\text{SiO}_2$ . Much less than 4.5 which is a dielectric constant. The void content called for by nitrogen adsorption was 63%, and an average aperture is 4.0nm and it turned out that a hole 10nm or more does not exist as a matter of fact. 1.0GPa(s), adhesion, and tensile strength were 80 or more MPas (fracture took place by the interface of an epoxy joint and a rivet), and the hardness of the thin film furthermore obtained was what has the extremely excellent property as a semi-conductor interlayer insulation film.

[0058]

[Example 2] Except having made the mole ratio of water to a tetra-ethoxy run into 4.5 times in the example 1, the bridge formation object solution (C= 80%) of a tetra-ethoxy silane was adjusted by the same technique, and a transparent hybrid object and the transparent porous

body were acquired by the same actuation as an example 1 using this. The specific inductive capacity of the porous film formed on the TiN film was 2.1, the average aperture of the thin film which applied in the shape of a silicon wafer, and was obtained is 3.8nm, and the hole 10nm or more did not exist. For the hardness, adhesion is 60MPa(s) by 0.8GPa(s) and the tensile strength test. The reinforcement was also judged above to be 60 or more MPas. The obtained porous silica thin film was what has a dielectric constant desirable as a semi-conductor interlayer insulation film ingredient, adhesion, and a mechanical strength.

[0059]

[The example 1 of a comparison] Except having made the mole ratio of water to a tetra-ethoxy run into 0.4 times in the example 1, the bridge formation object solution of a tetra-ethoxy silane was adjusted by the same technique, and a hybrid object and the porous body were acquired by the same actuation as an example 1. Phase separation structure with a diameter of several mm was looked at by the film, it was opaque, as for the degree of hardness, the cohesive failure of a thin film happened by 0.5GPa(s) and the tensile strength test, and the reinforcement was 2MPa (s). The heterogeneity of the film obtained on this condition and the lowness of a mechanical strength are unsuitable as a semi-conductor interlayer insulation film ingredient.

[0060]

[The example 2 of a comparison] Except having made the mole ratio of water to a tetra-ethoxy run into 15 times in the example 1, the bridge formation object solution of a tetra-ethoxy silane was adjusted by the same technique, and the opaque hybrid object was acquired by the same actuation as an example 1. Nebula was looked at by the porosity thin film obtained from this, and much unevenness was seen in the front face. a degree of hardness -- 0.6GPa(s) it is -- the exfoliation between a thin film and a substrate took place by the tensile strength test, and the adhesion force was zero. The heterogeneity of the film obtained on this condition and the lowness of a mechanical strength are unsuitable as a semi-conductor interlayer insulation film ingredient.

[0061]

[Example 3] Tetra-ethoxy silane 1.2g and polyethylene-glycol (molecular weight 400) 1.04g were dissolved in methanol 1.0g, 0.3g [ of N,N-dimethylacetamide ], and propylene glycol methyl ether acetate 0.2g, and 0.3g of water and 0.15g of 0.1-N sulfuric acids were added. The mole ratio of water to a tetra-ethoxy silane corresponds about 4.3 times here. Reflux tubing was attached to this, it heated at 60 degrees C, the spin coat of this solution was carried out to the silicon wafer in the phase in which the rate C of condensation of the silica stopped also by 29 Si-NMR reached to 70%, and the transparent hybrid object was acquired like the example 1. Then, finally the porosity silica thin film was obtained. The film is homogeneity transparency and, in 2.0 and an average aperture, the hole 10nm or more did not exist [ specific inductive capacity ] by 4.2nm. 0.8GPa(s), adhesion, and the tensile strength of the degree of hardness were 80 or more MPas. The dielectric constant, the adhesion, and the mechanical strength of this film are suitable as a semi-conductor interlayer insulation film ingredient.

[0062]

[The example 3 of a comparison] The solution was adjusted by the same presentation as an example 3, the spin coat of this solution was carried out to the silicon wafer in the phase in which this was stirred at the room temperature and the rate C of condensation of a silica reached to 15%, and the porous body was obtained like the example 1. Although the hybrid object thin film and the porous silica thin film were transparent, cohesive failure reinforcement was 8MPa(s). The lowness of the mechanical strength of the film obtained on this condition is unsuitable as a semi-conductor interlayer insulation film ingredient.

[0063]

[Example 4] In the example 1, the mole ratio of water to a tetra-ethoxy run was made into twice, and the porous body was acquired by the same actuation as an example 2 except having used the bridge formation object solution of the tetra-ethoxy run which raised the rate C of condensation even to 91% by distilling off and condensing the ethanol in a system. In the film, in specific inductive capacity, 1.9 and an average aperture did not exist by homogeneity transparency, and the hole 10nm or more did not exist by 3.6nm. For a degree of hardness,

1.2GPa(s) and the adhesion force are 50MPa(s). Above, tensile strength is 50MPa(s) and is \*\*\*\*\*. The dielectric constant, the adhesion, and the mechanical strength of this film are suitable as a semi-conductor interlayer insulation film ingredient.

[0064]

[The example 4 of a comparison] In the example 1, the mole ratio of water to a tetra-ethoxy silane was made into 10 times, and the porous body was acquired by the same actuation as an example 1 except having used the bridge formation object solution of the tetra-ethoxy run which raised the rate C of condensation even to 98% by distilling off and condensing the ethanol in a system. The crack had occurred on the whole surface at this porous film.

[Example 5] The porosity thin film was formed by the same technique except having made the polymer into the polyethylene glycol (molecular weight 20000) in the example 1. In 2.3 and an average aperture, the hole 10nm or more did not exist [ the specific inductive capacity of this thin film ] by 4.9nm. The hardness of the film is 0.8GPa(s) and adhesion is 60MPa(s). Above, tensile strength is 60MPa(s) and has a mechanical strength desirable as a semi-conductor interlayer insulation film ingredient.

[0065]

[Example 6] Porous membrane was formed by the same technique except having made the polymer into the polypropylene glycol (molecular weight 400) in the example 1. In 2.2 and an average aperture, the hole 10nm or more did not exist [ the specific inductive capacity of a thin film ] by 3.7nm. The hardness of the film is 0.7GPa(s) and adhesion is 50MPa(s). Above, cohesive failure reinforcement is 50MPa(s) and has a dielectric constant desirable as a semi-conductor interlayer insulation film ingredient, adhesion, and a mechanical strength.

[0066]

[The examples 5 and 6 of a comparison] when the same actuation as an example 1 is performed using polyvinyl ethyl ether (PVEE) and polyvinylidene fluoride (PVdF) as a polymer, even if it calcinates these -- homogeneity -- the transparent film was not able to be obtained. Consequently, measurement of a dielectric constant or a mechanical strength was not completed.

[0067]

[Example 7] Tetra-ethoxy silane 1.2g and polypropylene-glycol (molecular weight 400) 1.04g were dissolved in methanol 1.0g, 0.3g [ of N,N-dimethylacetamide ], and propylene glycol methyl ether acetate 0.2g, and 0.3g of water and 0.15g of 1-N sulfuric acids were added. The mole ratio of water to a tetra-ethoxy silane corresponds about 4.3 times here. The constituent of this invention containing the silica sol to which the rate C of condensation of the silica which a reaction is advanced under a room temperature and stopped also by 29 Si-NMR reached to 80% was obtained. Next, the spin coat of this constituent solution was carried out on the silicon wafer, or it cast on the glass plate, and on 200-degree-C hot plate, stoving was carried out for 60 seconds, it gelled, and organic / inorganic hybrid object thin film with a thickness of 1.5 micrometers were obtained. This hybrid object thin film was transparent. Then, this complex was heated at 440 degrees C under nitrogen for 1 hour, and the transparent porous silica thin film was obtained.

[0068] Moreover, after putting the porous membrane similarly formed on the TiN film into the proof-pressure container and carrying out vacuum reduced pressure, actuation which introduces the steam of hexamethyldisilazane at a room temperature was performed, and the hole front face was embellished with the trimethylsilyl radical, and carried out hydrophobing. That value was 2.0 when the specific inductive capacity in 1MHz of a porosity silica thin film was measured using this sample. The voidage called for by nitrogen adsorption is 63%, and, in the average aperture, the hole 10nm or more did not exist by 4.0nm. 0.9GPa(s), adhesion, and the tensile strength of the degree of hardness of the obtained porous silica thin film were 80 or more MPas. The dielectric constant, the adhesion, and the mechanical strength of this film are suitable as a semi-conductor interlayer insulation film ingredient.

[0069]

[Example 8] Methyl trimetoxysilane 0.7g and polyethylene-glycol (molecular weight 400) 0.52g were dissolved in methanol 1.0g, 0.3g [ of N,N-dimethylacetamide ], and propylene glycol methyl

ether acetate 0.2g, and 0.3g of water and 0.15g of 0.1-N sulfuric acids were added. After having made this react at a room temperature, carrying out the spin coat of this solution on the silicon wafer in the phase in which the rate C of condensation of the silica stopped also by  $^{29}\text{Si}$ -NMR reached to 50% and acquiring a transparent hybrid object like an example 1, finally the porosity silica thin film was obtained. The dielectric constant of the obtained porous silica thin film was 2.1. Moreover, the void content called for by nitrogen adsorption is 55%, and an average aperture is 1.3nm, and the hole 6nm or more did not exist as a matter of fact. 0.7GPa(s), adhesion, and tensile strength of the degree of hardness were 80 or more MPas. The dielectric constant, the adhesion, and the mechanical strength of this film are suitable as a semi-conductor interlayer insulation film ingredient.

[0070]

[Example 9] except for using tetra-ethoxy silane 1.2g and polypropylene-glycol (molecular weight 400) 0.54g -- an example 7 -- the same -- carrying out -- a hybrid object thin film -- the porous silica thin film was obtained continuously. The dielectric constant of the obtained thin film was 2.5. Moreover, the void content called for by nitrogen adsorption is 40%, and it is 5nm of average apertures, and the hole 10nm or more did not exist as a matter of fact. 2GPa(s), adhesion, and tensile strength of the degree of hardness were 80 or more MPas. The dielectric constant, the adhesion, and the mechanical strength of this film are suitable as a semi-conductor interlayer insulation film ingredient.

[0071]

[Effect of the Invention] The porous silica thin film obtained like the above using the mixed constituent of the silica sol precursor of this invention, and an organic polymer A dielectric constant is fully low and there is little aging. Further the structure when discovering a high mechanical strength, the important phase confrontation product and the concentration of the neck section optimize -- having -- and a hole -- according to the reinforcement effectiveness of that size is small and uniform and the silica frame according to aging processing further conventionally, compared with elegance, the adhesion and the mechanical strength to a material of a substrate were boiled markedly, and improved.

---

[Translation done.]